

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 24 • HEFT 8 • DEZEMBER 1935

## *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen*

### *1. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*

Von D. A. G. Bruggeman

(Schluß)

#### 8. Anwendung der Theorie auf die Leitfähigkeit von Metallegierungen

Die Zweistoffsysteme der Metalle lassen sich ordnen in 3 Gruppen:

1. Metallpaare, die eine geschlossene Mischkristallreihe bilden;
2. Metallpaare, die eine oder mehrere Verbindungen bilden;
3. Metallpaare von sehr begrenzter Mischbarkeit im festen Zustande [vgl. Tammann, Metallkunde<sup>31)</sup>].

Die Theorie des 4., 5., evtl. auch 7. Abschnitts gilt für die dritte Gruppe, wie auch für evtl. Mischungslücken der zweiten (vgl. z. B. Tammann, a. a. O., Fig. 318), falls die 5 Bedingungen  $\alpha - \epsilon$  des 3. Abschnitts erfüllt sind. Die Bedingung  $\epsilon$  macht oft Schwierigkeiten: Lunker zwischen den Kristalliten oder nicht-metallische Abscheidungen an den Oberflächen derselben verkleinern die Lfk. Dadurch haben Vielkristalle der regulären Metalle gewöhnlich eine kleinere Lfk. als Einkristalle. Bei sehr großer Reinheit der Metalle und vorsichtigem lunkerfreiem Guß wird dieser Unterschied sehr gering, das ergab sich z. B. beim Nachrechnen der schönen Messungen von Grube und Burckhardt<sup>3)</sup> an einer Reihe von Zn-Cd-Legierungen. Das Ergebnis war eine schöne Bestätigung der Theorie, die Behandlung benutzt aber Formeln für Aggregate hexagonaler Kristalle; ich komme an anderer Stelle hierauf zurück.

Sind bei heterogenen Legierungen regulärer Metalle die Bedingungen  $\alpha - \epsilon$  erfüllt, so gilt für die Lfk.  $L$  eines Gemisches zweier Metalle mit Lfk.  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  im Volumverhältnis  $\delta_1 : \delta_2$ , je nach der Form der Kristallite eine der Gleichungen:

$$(5b) \quad L_p = \delta_1 \lambda_1 + \delta_2 \lambda_2$$

bei Elementen, langgedehnt in der Stromrichtung;

$$(5a) \quad \frac{1}{L_q} = \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2}$$

bei quergestellten Lamellen;

$$(26) \quad L_q = \sqrt{\lambda_1 \lambda_2} \frac{L_p + \sqrt{\lambda_1 \lambda_2}}{L_p' + \sqrt{\lambda_1 \lambda_2}}$$

bei quergestellten Prismen;

$$(42) \quad L_W = \sqrt{\lambda_1 \lambda_2} \frac{2 L_p + \sqrt{\lambda_1 \lambda_2}}{L_p' + 2 \sqrt{\lambda_1 \lambda_2}}$$

bei polyedrischen Körnern;

$$(31a) \quad L_t = \frac{1}{2} [-\lambda_2 + \sqrt{\lambda_2 (8 \lambda_p + \lambda_2)}]$$

bei vorwiegend abgeplatteten Körnern in isotroper Verteilung;

$$(33a) \quad L_k = \frac{1}{4} [2 L_p - L_p' + \sqrt{(2 L_p - L_p')^2 + 8 \lambda_1 \lambda_2}]$$

bei vorwiegend abgerundeten Körnern, mit der Abkürzung:

$$(23) \quad L_p' = \delta_1 \lambda_2 + \delta_2 \lambda_1.$$

Von den ersten 6 Gleichungen ergibt nur die erste eine lineäre  $L \delta_1$ -Isotherme, für alle anderen Strukturen ist die Kurve gekrümmt, und zwar (ausgenommen der Anfangsteil der  $L_t$ -Kurve) nach oben konkav.

Die regulären Metalle, worauf ich mich in dieser Arbeit beschränken muß, bilden im allgemeinen homogene Mischkristalle, verschiedene Metallpaare sind aber nicht in jedem Verhältnis mischbar, sondern zwischen bestimmten Verhältniszahlen ist die Legierung ein heterogenes Gemisch aus den gesättigten Lösungen der zwei Metalle ineinander. Falls für diese Grenzwerte und für einige Zwischenwerte von bekanntem Mischungsverhältnis die Lfk. gemessen worden ist, so läßt sich unsere Theorie prüfen. Bei kleinem Unterschied zwischen der Lfk. der zwei gesättigten Lösungen sind die verschiedenen  $L$  der obigen Formeln wenig verschieden und die Theorie fordert dann einen nahezu linearen Verlauf der  $L \delta_1$ -Isotherme. In der Tat erhielt Guertler<sup>6)</sup>, als er die Messungen von Matthiesen<sup>16)</sup> und Reichardt<sup>23)</sup> auf Volumprozent umrechnete, geradlinige Stücke der Isotherme in den Mischungslücken bei den Legierungen Cu-Co, Cu-Ag und Cu-Au. Der lineare Verlauf, den le Chatelier<sup>1)</sup> für die Lfk.-Isotherme heterogener Metallegierungen annahm, tritt hier als Grenzfall bei wenig verschiedener Lfk. der zwei Bestandteile aus unserer Theorie hervor.

Interessanter wird der Verlauf bei größerem Unterschied dieser Lfk. Hier erhält die Isotherme eine nach oben konkave Form, und der Verlauf wird merklich abhängig von den Kristallitenformen der zwei Bestandteile, es soll also neben Zusammensetzung und Lfk. auch der Aufbau der Legierung untersucht sein. Diesen Anforderungen genügt einigermaßen die Untersuchung von Kurnakow

und Nemilow<sup>16)</sup> an Pt-Ag-Legierungen. Aus den Wahrnehmungen des Kleingefüges und der Lfk. schlossen sie, daß bis 37,74 Atom-Prozente Pt eine  $\alpha$ -Lösung von Pt in Ag, über 71,06 Atom-Prozente Pt eine  $\beta$ -Lösung von Ag in Pt vorliege; zwischen diesen Grenzen (ihrer Legierungen 10 und 14) aber ein heterogenes Gemisch von gesättigten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mischkristallen. Die Lfk. dieser Grenzlegierung waren genügend unterschieden, um nach unserer Theorie eine (wenn auch schwach) gekrümmte Lfk.-Isotherme zu erwarten. Die Autoren haben die Lfk. gemessen von 2 Legierungen (Nr. 12 und 13) zwischen 10 und 14. Von Legierung 12 geben sie die photographische Aufnahme des Kleingefüges: abgerundete Körner beider Substanzen. Leider ist die Legierung vor der Lfk.-Messung noch einmal umgegossen, erstarrt in der Porzellanröhre, sodann gewalzt und gezogen worden und das Gefüge jedenfalls stark geändert; man kann höchstens vermuten, daß der Guß Stengelkristallite erzeugt hat, die später wieder in der Stabrichtung ausgezogen und wieder einigermaßen isodiametrisch geworden sein mögen. Jedenfalls ist diese Struktur sehr ungewiß, ich habe darum neben der mutmaßlichen Lfk.  $L_w$  auch die Grenzwerte für extreme Anisotropie  $L_p$  und  $L$  berechnet. In der Tab. 4 sind diese berechneten Werte zusammengestellt mit den von Kurnakow und Nemilow beobachteten. Leider war gerade Legierung 13 die einzige, deren spezifischer Widerstand und Temperaturkoeffizient aus den sonst schön glatten Kurven herausfielen, ich habe darum als beobachteten  $\lambda$ -Wert in Parentthesen den Wert aufgenommen, der der  $\rho$ -Kurve der Autoren entspricht.

Tabelle 4  
Lfk. von Pt-Ag-Legierungen ( $\cdot 10^{-4}$ )

Nr.	Volum-% Pt	Volum-% von 14	$L_\alpha$ ber.	$L_w$ ber.	$L_p$ ber.	$L$ beob.
10	34,94	0	—	—	—	2,42
12	43,02	24,05	2,69	2,79	2,84	2,72
13	54,33	57,7	3,20	3,40	3,51	3,60 (3,28)
14	68,52	100	—	—	—	4,18

Die Übereinstimmung ist nicht unbefriedigend, die Unsicherheiten der beobachteten Werte (auch 2,42 und 4,18, Ausgangspunkte der Rechnung!) wie auch der Strukturen im Augenblick der Lfk.-Messung sind aber zu groß für eine quantitative Prüfung der Theorie. Diese wird möglich, wenn bei regulären Kristallgemischen Lfk. und Struktur derselben Drähte oder Stäbe genau bestimmt worden sind; dabei sollen die Komponenten einen möglichst großen Unterschied

der Lfk. aufweisen; vielleicht kommt als schlechtleitender Bestandteil neben Pt auch Pb in Betracht. *Qualitativ wird die Theorie durch Guertlers sowie Kurnakows Messungen bestätigt.*

#### 9. Anwendung der Theorie auf die DK.-Bestimmung mit Hilfe von gepreßten Pulvern

Die Bestimmung der DK. von Salzkristallen bringt beträchtliche Schwierigkeiten — genügend große homogene Kristalle sind selten. In den elektrisch anisotropen Kristallsystemen sind daher nur von wenigen Substanzen die 2 oder 3 Haupt-DK. gemessen worden. Besser steht es um die regulären Kristalle. Diese sind elektrisch isotrop und ein Vielkristall hat daher dieselbe DK. wie der Einkristall; außerdem ist hier unsere Grundannahme  $\epsilon$  nicht erforderlich, dünne Schichten von Zwischensubstanz spielen nicht eine verhängnisvolle Rolle wie bei der Lfk. Seit 20 Jahren sind daher die DK. vieler Kristalle an zusammengeschmolzenen oder, öfter, an zusammengepreßten Kristallpulvern gemessen worden. Dabei zeigte sich, daß im allgemeinen mehr oder weniger Luft eingeschlossen war, und es ergab sich das Problem, aus der DK. des Salz-Luftgemisches von bekannter Zusammensetzung die DK. des reinen Salzes abzuleiten. Für diese Reduktion benutzen Rubens<sup>24)</sup> und Jaeger<sup>9)</sup> die Lorentz-Lorenz-Formel, hier identisch mit der Rayleighschen Kugelformel (2). Heydweiller<sup>7)</sup> ist anders vorgegangen; er geht aus von der empirischen Abhängigkeit der Formzahl  $u$  von der Zusammensetzung, die Stöcker<sup>25)</sup> bei KCl-Luftgemischen ( $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} < 5$ ) bestimmt hatte, nimmt an, daß die Formzahl vom Verhältnis  $\epsilon_1/\epsilon_2$  wie auch von der Kristallform unabhängig ist und berechnet für andere Salze die  $\epsilon_1$ -Werte mit den Stöckerschen  $u$ -Werten. Das Ergebnis ist bei beiden Methoden das gleiche: wo die so abgeleiteten DK. der reinen Salze sich mit direkt gemessenen vergleichen lassen, stimmen sie bei kleineren  $\epsilon_1/\epsilon_2$ -Werten ziemlich gut überein, weichen aber immer mehr ab, wenn  $\epsilon_1/\epsilon_2$  größer wird, und zwar sind alle abgeleiteten  $\epsilon_1$ -Werte zu groß. Im 5. Abschnitt habe ich das TlCl Jaegers genannt; noch krasser ist der Widerspruch bei  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , wo Heydweiller  $\epsilon_1 = 37,7$  erhielt gegen Werte um 15 bei den direkten Messungen von Schmidt<sup>27)</sup> und Errera<sup>4)</sup>. Die Erklärung der Widersprüche liegt jetzt auf der Hand: einerseits benutzen Rubens und Jaeger die Formzahl  $u_R = 2\epsilon_2$  nach dem 5. und 6. Abschnitt für alle möglichen Strukturen zu klein, andererseits wächst  $u$  mit dem Verhältnis  $\epsilon_1/\epsilon_2$  und die Salze Heydweillers haben, vielleicht mit einer einzigen



Ausnahme (NaF), größere  $\epsilon_1/\epsilon_2$ -Werte als KCl. Eine Korrektur der  $n$ -Werte nach der neuen Theorie wird daher aus den empirischen  $E$ -Werten niedrigere  $\epsilon_1$ -Werte ergeben und eröffnet vielleicht die Möglichkeit, die vielen genauen Messungen der genannten Forscher noch zur Bestimmung von den DK. der reinen Salze anzuwenden. Zuerst soll aber die Zuverlässigkeit der neuen Formel geprüft werden. Die Gelegenheit dazu wird geboten durch die sehr vollständigen Messungsreihen zweier Forscher an derselben Substanz.

a) Prüfung der neuen Theorie an den Messungen  
bei KCl-Luftgemischen

KCl ist besonders geeignet zur Prüfung der Theorie. Erstens ist  $\epsilon_1$  des reinen Salzes mit ziemlicher Genauigkeit bekannt. Die zwei Messungsreihen von W. Schmidt ergaben für  $\epsilon_1$  4,65 und 4,75, die 2 Reihen Erreras<sup>2)</sup> 4,80 und 4,60. Früher hatten Rubens und Nichols<sup>28)</sup> 4,55 und Starke<sup>28)</sup> 4,94 gefunden; aus den Messungen von Liebisch und Rubens<sup>15)</sup> mit der Reststrahlmethode, die wegen der Dispersion bekanntlich zu große Werte ergibt, folgt  $\epsilon_1 < 4,80$ : der Mittelwert der Schmidtschen wie der Erreraschen DK.,  $\epsilon_1 = 4,70$ , stellt wohl mit höchstens 1 % Fehlern den richtigen  $\epsilon_1$ -Wert des reinen Salzes dar. Ich habe meine Rechnung mit diesem  $\epsilon_1$  angesetzt, später erfuhr ich den neuen Wert Erreras<sup>3)</sup>,  $\epsilon_1 = 4,76$  gerade an der Fehlergrenze meines  $\epsilon_1$ .

Zweitens haben Stöcker<sup>29)</sup> und Errera<sup>2)</sup> die DK. von vielen Gemischen von KCl-Kristallen und Luft bei genau bestimmten Volumverhältnissen gemessen, und Stöcker hat außerdem noch die Formen der Kristalle ziemlich genau untersucht.

Er sortierte die Kristalle seiner ersten Versuchsreihe, Chlorkalium purissimum Kahlbaum, nach der Größe in 6 Gruppen. Alle Gruppen enthalten scharfkantige länglich prismatische Kristalle; Stöcker gibt von jeder Gruppe maximale, minimale und mittlere Länge und Breite an, das Verhältnis der letzteren ist für die verschiedenen Gruppen bzw. 1,9, 1,9, 2,4, 2,8, 3,0, 2,6. Das einzige fehlende Datum ist die Dicke; wo die Kristalle bei der Messung auf dem Objektglas ausgestreut liegen, ist die Dicke im allgemeinen wohl die kleinste Dimension. Die Kristallite der ersten Versuchsreihe sind also mehr oder weniger verlängerte und abgeplattete Hexaeder. Anders die der 2. Reihe. Hier war das Material gemahlenes KCl und die größeren Kristalle hatten die Form von „Spielwürfeln mit stark abgerundeten Ecken und Kanten“.

Jede Gruppe der ersten Reihe ward in den Behälter eingeschüttet und dann wurden allmählich durch Klopfen, Stopfen und

Pressen verschieden dichte Packungen erreicht; ähnlich bei den vier Gruppen der 2. Reihe, von denen ich in die Tab. 5 nur die ersten zwei, deren Form deutlich angegeben ist, zusammen aufgenommen habe, neben den sechs getrennten Gruppen der 1. Reihe.

Wir wollen jetzt untersuchen, durch welche Formel jede der Stöckerschen Gruppen am besten dargestellt wird. Für die zweite Reihe eignet sich Gl. (50) für die  $E_{el}$  des Kugelporphys. Wären die Kristalle der 1. Reihe scharfkantige Kuben, so wären hier die Gl. (55), (54) für  $E_{ew}$  angebracht. Die etwas mehr lamelläre Form würde bei isotroper Verteilung den  $E$ -Wert erhöhen, besonders bei der ersten Füllung (die erste  $\delta_1$  jeder Gruppe) wird aber die horizontale Lage der Lamellen überwiegen und  $E$  hinuntergedrückt werden in die Richtung nach  $E_s$ ; bei dem „Stopfen und Pressen“ werden allmählich steilere Lamellenlagen auftreten und nach (61a)  $E$  zunehmen. Die empirischen Werte mögen also in jeder Gruppe beim kleinsten  $\delta_1$ -Wert unter  $E_{ew}$  liegen und bei größerem  $\delta_1$  dem  $E_{ew}$  näherrücken und vielleicht darüber hinausgehen, die  $E_{ew}$ -Formel scheint also die beste Annäherungsformel. Zur leichteren Rechnung habe ich  $E_{ew}$  durch  $E_w$  der Formel (42) ersetzt, was bei  $\epsilon_1 < 5$  und  $\delta_1 < 0,5$  die Werte kaum ändert (vgl. Tab. 3a).

Die so berechneten Werte (mit  $\epsilon_1 = 4,70$ ) sind in Tab. 5 neben Stöckers gemessene DK. gestellt. Die Tabelle enthält weiter dieselben  $E$ -Paare aus zwei Versuchsreihen Erreras<sup>2)</sup>. Die genauen  $\delta_1$ - und  $E$ -Werte ließen sich aus dem Diagramm in den Comptes rendus nicht ablesen, Herr Errera hatte die Freundlichkeit, sie mir brieflich zu übermitteln. Erreras Methode ähnelt den Messungen Stöckers, das Einpressen wird aber so weit fortgesetzt, daß  $\delta_1$  in den zwei Reihen Endwerte 1,00 bzw. 0,98 erreicht. Somit lassen sich aus Erreras Messungen direkt die DK. seiner reinen Salze ablesen, 4,80 bzw. 4,60. Ich habe für jede Reihe die Rechnung mit dem hinzugehörigen  $\epsilon_1$ -Wert angesetzt. Die Wahl der Formel war weniger präzise vorgeschrieben, Errera macht keine Angaben über die Form seiner Kristalle. Vermutlich glichen sie denen der 1. Stöckerschen Reihe, Erreras erste Füllungen waren aber schon dichter als die steifste Packung Stöckers, und mit starkem Druck macht er schließlich alle Spalten verschwinden. Im allgemeinen hat das Aggregat also wahrscheinlich einen höheren Steilheitsgrad, die horizontalen Lagen, die bei Stöcker den Lamelleneinfluß kompensierten, treten hier zurück. Es schien daher angebracht, bei Errera neben  $E_w$  auch  $E_{el}$  zu berechnen.

Ob die gebrauchten Formeln die Messungsergebnisse richtig annähern, lehrt Tab. 5.

Tabelle 5

Prüfung der Theorie bei KCl-Luftgemischen

St. 1. Reihe				St. 2. Reihe			E. 1. Reihe				E. 2. Reihe			
Gr	$\delta_1$	$E_W$	$E_{emp.}$	$\delta_1$	$E_k$	$E_{emp.}$	$\delta_1$	$E_W$	$E_{emp.}$	$E_{el.}$	$\delta_1$	$E_W$	$E_{emp.}$	$E_{el.}$
I	,345	1,88	1,866	,424	2,01	2,010	,485	2,35	2,47	2,56	,565	2,57	2,57	2,77
	,348	1,89	1,860	,451	2,10	2,112	,495	2,38 <sub>5</sub>	2,56	2,59	,600	2,70	2,78	2,89 <sub>5</sub>
	,367	1,94	1,938	,469	2,17	2,167	,540	2,55	2,58	2,76	,605	2,72	2,80	2,91
	,377	1,97	1,951	,487	2,23	2,247	,555	2,60 <sub>5</sub>	2,57	2,82	,670	2,97	3,05	3,16
	,388	2,01	1,985	,496	2,25	2,272	,610	2,82	2,90	3,04	,700	3,09	3,21	3,28
	,396	2,03	2,026	,515	2,33	2,354	,610	2,82	2,91	3,04	,750	3,31	3,52	3,48
II	,334	1,82	1,827	,521	2,35	2,340	,650	2,98	3,12	3,19 <sub>5</sub>	,820	3,63	3,82	3,77
	,363	1,93	1,919	,526	2,36	2,390	,710	3,24	3,37	3,45	,885	3,95	4,04	4,06
	,400	2,05	2,067	,538	2,41	2,455	,780	3,56	3,64	3,74	,960	4,37	4,41	4,41
III	,400	2,05	1,992	,539	2,41	2,410	,845	3,89	4,13	4,04	,965	4,39 <sub>5</sub>	4,45	4,43
	,433	2,15	2,095	,544	2,43	2,434	,915	4,29	4,39	4,39	,980	4,48	4,52	4,50
	,466	2,26	2,257	,550	2,45	2,500	,940	4,43	4,39	4,49				
IV	,404	2,06	1,985	,552	2,46	2,451	,963	4,58	4,68	4,63				
	,438	2,16	2,095	,552	2,46	2,476	,980	4,66	4,70	4,69				
	,470	2,27	2,242	,555	2,47	2,459	,995	4,77	4,81	4,77				
V	,396	2,03	1,992	,571	2,53 <sub>5</sub>	2,528	1,00	4,80	4,78	4,80				
	,431	2,15	2,088	,573	2,54 <sub>5</sub>	2,528								
	,453	2,22	2,163	,576	2,56	2,545								
	,462	2,25	2,214	,586	2,57	2,582								
VI	,440	2,17	2,095	,599	2,65	2,669								
	,447	2,19	2,122	,606	2,67 <sub>5</sub>	2,667								
	,468	2,26	2,184	,609	2,69	2,712								
	,473	2,28	2,227	,610	2,69	2,679								

Aus der Tabelle ergibt sich folgendes:

1. Für die 2. *Stöckersche Reihe* der stark abgerundeten Kuben, wo kaum einige Anisotropie durch spezielle Anordnung auftreten kann, ergibt die Formel für die Kugeleinstreuung eine vorzügliche Annäherung: die Abweichungen sind nicht größer als die Ungleichmäßigkeiten in der Messungsreihe und liegen nach beiden Seiten.

2. Für jede Gruppe der 1. *Stöckerschen Reihe* der verlängerten und abgeplatteten Hexaeder sind die mit Formel (42) berechneten  $E$ -Werte bei den ersten Füllungen merklich zu groß, am meisten in den letzten Gruppen mit kleineren und wahrscheinlich mehr lamellären Kristallen. Bei der Zusammenpressung werden die  $E_W$ -Werte in den letzten Gruppen mehr oder weniger angenähert, in den ersten erreicht und übertroffen. Dies stimmt mit den früheren Erwägungen gut überein, und  $E_W$  erweist sich bei mäßiger Zusammenpressung als eine brauchbare Annäherung; genauere Übereinstimmung läßt sich erwarten, wenn die Anisotropie des Aggregats in Betracht gezogen wird.

3. Die *Reihen Erreras* bilden Fortsetzungen der 1. Stöckerschen Reihe; sie fangen an bei den  $\delta_1$ -Werten, wo Stöcker aufhört, und schreiten fort bis zu den dichtesten Packungen. Es scheint mir eine schöne Bestätigung der vorhergehenden Theorie, daß der  $E$ -Verlauf nun auch den eigentümlichen Verlauf in den Stöckerschen Gruppen fortsetzt. Die empirischen Werte Erreras fangen an, wo die Stöckerschen endeten, in der Nähe der  $E_W$ -Werte; bei wachsenden  $\delta_1$ -Zahlen bleiben sie stärker zunehmend, nähern sich den  $E_{ei}$ -Werten und übertreffen diese bei den dichtesten Packungen. Auch das läßt sich befriedigend erklären. Der  $E_{ei}$ -Wert aus (48a) stellt nun den Mittelwert für isotrope Lagerverteilung der  $E_{eq}$ -Werte aus (61a) dar, bei immer stärkerer Zusammenpressung wird schließlich der Steilheitsgrad 2 dieser mittleren Lamellenlage erreicht und übertroffen. Dies sehen wir in den beiden Erreraschen Reihen von  $\delta_1 = 0,96$  an, man kann sich denken, daß bei so starker Zusammenpressung alle horizontalen Spalten verschwunden sind und nur sehr steile Luftschichten übrig bleiben. Es sollen also die  $E_p$ -Werte angenähert werden, und in der Tat werden diese (in der ersten Reihe bei  $\delta_1 = 0,96$  und  $\delta_1 = 0,98$  bzw. 4,65 und 4,72, in der zweiten Reihe 4,46 und 4,53) innerhalb der Fehlergrenzen erreicht.

Das Ergebnis unserer Analyse der KCl-Messungen ist, daß die DK. des Aggregats sich mittels der neuen Theorie mit großer Genauigkeit berechnen läßt, falls die Struktur (Körnerform und -lage) genügend bekannt ist. Ist dies nicht der Fall, so ist die  $E_W$ -Formel (42) immer noch eine brauchbare Annäherungsformel, Fehler von einigen Prozenten sind dann aber nicht ausgeschlossen.

b) Anwendung der Theorie zur Berechnung der DK.  
von reinen Substanzen aus Messungen an Mischkörpern

Nach dem vorigen darf die neue Theorie der DK. von Mischkörpern als gesichert gelten. Sie gestattet mit großer Genauigkeit die Berechnung der DK. aus einer ganzen Versuchsreihe: so wäre die Übereinstimmung bei der 2. Stöckerschen Reihe merklich schlechter, falls  $\epsilon_1$  (hier 4,70) auch nur um ein einziges Prozent höher oder niedriger gewählt wäre. Fast ebenso genau gelingt die  $\epsilon_1$ -Berechnung aus einer einzigen  $E$ -Messung, vorausgesetzt, daß Körnerform und -lage genau untersucht worden sind. Ist das nicht der Fall, wie bei den Untersuchungen von Rubens<sup>24)</sup>, Jaeger<sup>25)</sup> und Heydweiller<sup>7)</sup>, so ist die Unsicherheit der berechneten  $\epsilon_1$ -Werte beträchtlich größer. Immerhin kann man bei Reduktion mit Hilfe der Formel (42) bessere  $\epsilon_1$ -Werte erwarten als Heydweiller erhielt

bei Benutzung der nicht für seine Salze gültigen Stöckerschen Formzahlen und Rubens und Jaeger durch Anwendung der gerade für großes  $\delta_1$  sehr ungenauen Formel (2); bei  $\delta_1 > 0,9$  ergibt  $E_{ew}$  noch merklich bessere Annäherung als  $E_W$ . Ich habe deshalb Formel (42) bzw. (55) und (54) angewandt auf die Messungen von Heydweiller und Jaeger bei denjenigen Salzen, deren  $\epsilon_1$  auch direkt (von Schmidt und Errera) gemessen worden sind. Die Resultate sind zusammengestellt in Tab. 6.

Tabelle 6  
Reduktion einiger DK-Bestimmungen

Salz	Forscher	$\delta_1$	$E$	$\epsilon_1$ alt	$\epsilon_1$ neu	$\epsilon_1$ Schmidt	$\epsilon_1$ Errera
KCl	Heydweiller	,637	2,84	4,85	4,60	—	4,90 <sup>a)</sup>
		,653	2,92	4,88	4,64	4,70 <sup>26)</sup>	4,60 <sup>a)</sup> 4,76 <sup>a)</sup>
KBr	Jaeger	,652	2,85	4,70	4,50	—	} 4,78 <sup>a)</sup>
		,9855	4,49	4,61	4,56	—	
KJ	Heydweiller	,620	3,00	5,58	5,13	—	} 4,94 <sup>a)</sup>
		,896	4,31	5,20	4,90	—	
KF	Heydweiller	,538	2,68	5,91	5,22	—	} 6,05 <sup>a)</sup>
		,593	2,96	5,93	5,35	—	
NaCl	"	,610	3,15	6,28	5,62	5,55 <sup>26)</sup>	5,77 <sup>a)</sup>
NaF	"	,508	2,09	3,94	3,75	—	4,9 <sup>a)</sup>
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	,674	7,67	37,7 (?)	16,5	16 <sup>27)</sup>	14,8 <sup>a)</sup>
TiCl	Jaeger	,963	29,20	46 <sub>10</sub>	31,4	~30 <sup>27)</sup>	—

Von den neu berechneten  $\epsilon_1$ -Werten sind die, welche aus Heydweillers Messungen berechnet worden sind, sehr unsicher: bei  $\delta_1$  um 0,6 haben Elementenform und besonders anisotrope Lage großen Einfluß auf das  $E$ . Viel zuverlässiger sind die  $\epsilon_1$ -Werte aus Jaegers Messungen, bei  $\delta_1$  zwischen 0,9 und 1 sind die genannten Einflüsse viel kleiner, die  $E_{ek}$ - und  $E_{el}$ - und sogar die  $E_p$ -Kurve der Fig. 2 liegen hier nahe beisammen. Auch das Ausgangsmaterial von Jaegers Rechnungen ist sehr zuverlässig, er hat bei jedem gepreßten oder geschmolzenen Pulver, dessen Zusammensetzung Rubens<sup>24)</sup> bestimmt hatte, nach 3—5 verschiedenen Methoden die DK. gemessen, sein  $E$ -Wert ist überall ein Mittelwert aus mehreren gut übereinstimmenden Messungsergebnissen. Der einzige  $E$ -Wert von Rubens selbst hat in jedem Fall eine geringere Sicherheit, ich habe deshalb Rubens' eigene Zahlen in der Tabelle nicht aufgenommen.

Man sieht aus der Tabelle, daß die neue Umrechnung in den meisten Fällen eine viel bessere Übereinstimmung mit der direkten

Messung erzeugt. Sehr stark sprechen die Zahlen bei  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{TlCl}$ , aber auch  $\text{KCl}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{NaCl}$  ergeben jetzt gute Übereinstimmung. Weniger gut ist das Ergebnis bei  $\text{KBr}$ , einfach schlecht bei den Fluoriden. Bei letzteren beruht die Erklärung wohl auf der einen oder anderen der Ursachen, die in den Stöckerschen Reihen  $E$ -Werte unter  $E_w$  [das bedeutet bei der Umrechnung mit (42) zu große  $\epsilon_1$ -Werte] ergaben. In der Tat bringt die Annahme von stark abgerundeten Körnern bei Heydweillers Fluoriden nach (53) annähernd die Erreraschen  $\epsilon_1$ -Werte, während Lamellen in vorwiegend horizontaler Lage nach (5a) sogar größere  $\epsilon_1$  ergeben. Diese Erfahrungen bestätigen die große Unsicherheit der Reduktion, auch mit der besten Annäherungsformel, bei unbekannter Struktur und mittlerem  $\delta_1$ . Beim  $\text{KBr}$  Heydweillers dachte ich zuerst an eine analoge Ursache, als dann aber aus Jaegers Zahlen bei sehr großem  $\delta_1$ -Wert  $\epsilon_1 = 4,56$  hervorkam, schien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß Erreras  $\epsilon_1 = 4,78$  reichlich hoch liegt, eine Neubestimmung wäre hier erwünscht.

Die anderen Jaegerwerte ergeben überraschend gute Übereinstimmung, und in den Messungen von Jaeger und Rubens mit ihren hohen  $\delta_1$  ist somit noch brauchbares Material für neue  $\epsilon_1$ -Berechnungen enthalten. So erhalten wir nach (54) und (55) für  $\text{TlBr}$  und  $\text{TlJ}$  die DK. bzw. 29,6 und 16,8, sie liegen beträchtlich unter den Werten, die Jaeger und Rubens, a. a. O., abgeleitet haben (für  $\text{TlBr}$  53,8 und 42, für  $\text{TlJ}$  30). Die Tatsachen, daß Rubens und Jaeger bei demselben  $\text{TlBr}$ -Luftgemisch DK. mit mehr als 10% Unterschied finden: Rubens 23,0, Jaeger 26,9, 27,1, 25,6, im Mittel 26,5, während bei  $\text{TlCl}$  der Unterschied in derselben Richtung liegt und noch größer ist, warnen gegen allzu positive Aussagen, besonders der  $\epsilon_1$ -Wert für  $\text{TlJ}$  mag merklich größer sein, vielleicht 19 oder 20. Immerhin gestatten die in dieser Arbeit entwickelten Methoden die alten Messungen von Heydweiller und Jaeger zum Vergleich heranzuziehen, so oft von irgendeinem ihrer Salze die DK. entweder direkt gemessen oder mit diesen Methoden aus Messungen an einem Gemisch von bekannter Struktur berechnet worden ist.

Ein anderer Gewinn aus der neuen Theorie ist das Aufheben von Widersprüchen zwischen den Ergebnissen verschiedener Forscher: die  $\epsilon_1$ -Werte von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{TlCl}$  sind schlagende Beispiele, wo der Gegensatz nicht auf den Messungen, sondern auf der Reduktionsmethode beruhte. Daß das nicht immer der Fall ist, beweisen neben älteren Messungen die  $\epsilon_1$ -Bestimmungen Hans Joachims<sup>9)</sup>. Joachim hat  $E$ -Messungen bei vielen Salz-Luftgemischen aus-



geführt, daraus erhält er [mit Formel (2)] zum Teil sehr unwahrscheinliche  $\epsilon_1$ -Werte, so für KCl 2,42 gegenüber den Werten um 4,7 so vieler anderer Forscher, bei  $\text{PbCl}_2$  6,03 gegenüber der Zahl 42 bei Errera. Es lag auf der Hand, zu versuchen, auch diesen Widerspruch durch die neue Theorie zu heben, dies gelingt aber nicht. So kommt bei KCl auch bei der extremen Struktur horizontaler Lamellen kein höherer  $\epsilon_1$ -Wert als 2,7 heraus. Die Annahme, daß alle höheren Werte auf Meßfehler (Leitung durch Feuchtigkeit) beruhen sollten, scheint nach den Erreraschen Resultaten bei sehr sorgfältiger Trocknung der Salze nicht stichhaltig, es scheint somit in Joachims Messungen irgendein prinzipieller Fehler versteckt zu sein.

Neben den vielen Einzelmessungen habe ich in der Literatur noch zwei Messungsreihen bei verschiedenem Kompressionsgrade vorgefunden: die Messungen von Errera<sup>2)</sup> bei  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{PbCl}_2$ . Diese Reihen, wie die vorhergenannten KCl-Reihen ergeben nach Errera von einer gewissen Dichte an eine ungefähr lineare Beziehung zwischen  $E$  und  $\delta_1$ . Dies scheint im Widerspruch mit unserer Theorie: mit einer einzigen Ausnahme ergeben alle Strukturen Kurven konkav nach oben und, anders als bei den Lfk. im vorigen Abschnitt, ist hier die Konkavität sehr stark [vgl. Fig. 2,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  hat ungefähr den  $\epsilon_1$ -Wert dieser Figur,  $\text{PbCl}_2$  einen noch viel höheren]. Der Aufbau aus vertikalen Lamellen, die einzige Struktur, wo der  $E$ -Verlauf linear ist, für sich schon unwahrscheinlich, kann die Schwierigkeiten nicht lösen: die  $E_p$ -Gerade fängt an bei  $E = 1$  für  $\delta_1 = 0$ , Erreras Kurven zeigen im Anfang einen Knicks, und der dort anfangende gerade Ast verläuft viel steiler als unsere  $E_p$ -Linie. Dennoch mag der Widerspruch bei näherer Betrachtung verschwinden. Für KCl habe ich schon gezeigt, daß Erreras Kurve zwischen den  $E_w$ - und  $E_{\epsilon_1}$ -Kurven eingeschlossen ist und der lineare Verlauf sich beschreiben läßt als ein Annähern an  $E_{\epsilon_1}$  und schließlich  $E_p$  bei zunehmendem Steilheitsgrad der Lamellen bei stärkerer Kompression. Von  $\text{PbCl}_2$  soll hier, wo ich mich beschränke auf reguläre Kristalle, nicht die Rede sein; die Bildpunkte der  $E$ -Werte in Erreras Fig. 3 für  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  passen im allgemeinen besser zu einer nach oben konkaven Kurve als zu einer Geraden; nur der Höchstwert des Zusammendrucks,  $\delta_1 = 0,966$  ergibt einen Punkt der ziemlich tief unter dieser Kurve liegt. Schließt man diesen Punkt aus, so liefert Extrapolierung der Kurve irgendeinen Wert zwischen 15 und 17 für  $\epsilon_1$ , in schöner Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messungen Schmidts und Heydweillers (16 bzw. 16,5), während die Verlängerung von Erreras Geraden

$\varepsilon_1 = 12,8$  ergeben würde; später fanden Errera und Brasseur<sup>4)</sup>  $\varepsilon_1 = 14,8$ .

Auf Grund dieser Betrachtungen scheint die Folgerung erlaubt, daß die Linearität von Erreras Diagrammen zum Teil nur Schein ist, zum Teil auf nebensächlichen Ursachen beruht. — *Die neue Theorie findet in den Messungen an Salz-Luft-Gemischen sowohl ihre experimentelle Bestätigung wie ein Gebiet möglicher Anwendungen.*

#### 10. Anwendung der Theorie auf die DK. von Emulsionen

Wohl die schärfste Prüfung der neuen Theorie ist möglich bei Flüssigkeitsemulsionen. Hier ist die disperse Phase in Kugeln verteilt, die ungeordnet in das dispergierende Medium eingestreut sind, die Gl. (50) für  $E_{*k}$  muß daher exakt erfüllt sein.

Piekara hat in einer Reihe von schönen Untersuchungen die DK. bei verschiedenen Emulsionen gemessen. Leider ist der Volumanteil der dispersen Phase bei seinen Messungen immer sehr klein, meist unter 1%, nur einmal über 2%, und die Gl. (50) läßt sich daher in ihrer Differentialform (49) anwenden, die für kleines  $\delta_1$  mit großer Annäherung übergeht in:

$$(62) \quad \Delta \varepsilon = 3 \varepsilon_2 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2} \delta_1.$$

Diese Gleichung wird in der Tat durch alle diejenigen Messungen Piekaras, wo die disperse Phase ein Dielektrikum ist, exakt bestätigt. Dies ersieht man aus der Tab. 7.

Tabelle 7  
DK. von Piekaras Emulsionen

Wasser in Transformatoröl <sup>19)</sup>			Wasser in Paraffinöl <sup>19)</sup>			Alkohol + Wasser in Paraffinöl <sup>19)</sup>			Paraffinöl in Alkohol + Wasser <sup>21)</sup>		
$\delta_1$	$\Delta \varepsilon_{\text{ber.}}$	$\Delta \varepsilon_{\text{gem.}}$	$\delta_1$	$\Delta \varepsilon_{\text{ber.}}$	$\Delta \varepsilon_{\text{gem.}}$	$\delta_1$	$\Delta \varepsilon_{\text{ber.}}$	$\Delta \varepsilon_{\text{gem.}}$	$\delta_1$	$\Delta \varepsilon_{\text{ber.}}$	$\Delta \varepsilon_{\text{gem.}}$
,00076	,0052	,0053	,00109	,0064	,0066	,00108	,0057	,0059	,00453	-0,21	-0,20
,00100	,0066	,0082	,00110	,0065	,0063	,00223	,0119	,0104	,00463	-0,22	-0,22
,00106	,0070	,0066	,00108	,0064	,0068	,00097	,0052	,0049	,02083	-0,99	-0,98
,00207	,0137	,0137	,00110	,0065	,0073	,00222	,0118	,0109	,02396	-1,14	-1,10
,00205	,0135	,0114	,00105	,0062	,0062	,00097	,0052	,0054	,01349	-0,64	-0,67
,00443	,0293	,0252	,00105	,0062	,0071	,00227	,0123	,0116	,01528	-0,73	-0,70
			,00103	,0061	,0052	,00096	,0051	,0061	,00480	-0,23	-0,24
			,00105	,0062	,0062	,00224	,0119	,0124	,00553	-0,26	-0,29
									,01349	-0,64	-0,66
									,01506	-0,71	-0,70
									,02396	-1,14	-1,19

Die Übereinstimmung ist vorzüglich, die mittleren Abweichungen der gemessenen Werte sind bei den 4 Emulsionen bzw.  $-\frac{2}{3}$ ,  $+2$ ,  $-\frac{1}{4}$ ,  $+\frac{9}{10}$  %, bei der großen Schwierigkeit dieser Präzisions-

messungen und den damit zusammenhängenden beträchtlichen Schwankungen der Einzelmessungen ein sehr schönes Resultat.

Die Gl. (62) ist aber nichts weiter als die Rayleighsche Formel (2), die, wie auch Piekara<sup>20)</sup> bemerkt, für kleines  $\delta_1$  aus der allgemeinen Rayleighschen Gl. (1) folgt.

*Die Piekaraschen Messungen ergeben also keine Prüfung meiner Theorie, doch nur eine vollständige Bestätigung für die eine der zwei Grundlagen derselben, welche somit vollkommen gesichert erscheint. Eine Wiederholung von Piekaras Untersuchungen bei Emulsionen höherer Konzentration würde die Möglichkeit eröffnen, die Theorie selbst in einer ihrer Hauptgleichungen (50) scharf zu prüfen.*

#### 11. Ergebnisse und Möglichkeiten der neuen Theorie

1. Das Hauptergebnis der vorhergehenden Untersuchung ist eine Ergänzung und Präzisierung von Wieners Theorie der DK. von Mischkörpern. Wiener hat mit seiner Theorie einen Rahmen geschaffen, der die DK. für alle möglichen Strukturen umfaßt, der Rahmen war aber fast leer geblieben, da Wiener nur für vereinzelte Strukturen seine Formzahl und somit die DK. des Mischkörpers berechnet hat. Die Ausfüllung dieses Rahmens ist jetzt für ungeordnete Mischungen weitgehend gelungen: exakt für Lamellen-, Zylinder- und Kugelgemische und -porphyre, mit bekannter Annäherung für Prismen- und Körneraggregate beider Typen. Die Resultate für die verschiedenen Strukturen sind zusammengestellt am Ende des 3.—7. Abschnitts.

2. Die Theorie wird im 8. Abschnitt qualitativ bestätigt durch den Verlauf der Leitfähigkeit bei heterogenen Legierungen regulärer Metalle; die Untersuchung für nichtreguläre Metalle folgt in der nächsten Arbeit. Eine schärfere Prüfung der Theorie wird möglich sein, sobald der Verlauf der Leitfähigkeit bei irgendeiner heterogenen Mischung ohne Lunker und Zwischensubstanz zweier regulärer Metalle von stark verschiedener Lfk., zusammen mit der Mikrostruktur der benutzten Stäbe oder Drähte, untersucht sein wird. Dabei läßt sich eine eigentümliche Erscheinung erwarten: bei tadellosem Material soll der gezogene Draht einer heterogenen Legierung eine größere Lfk. aufweisen als der gegossene Stab derselben Legierung, während bei den reinen Metallen und bei den homogenen Legierungen bis zu den Sättigungspunkten der Mischungen beiderseits dieser Effekt nicht auftritt. Die Erklärung dieser Erscheinung beruht auf der Verlängerung der Kristallite der beiden Substanzen beim Drahtziehen, bei bekannter Struktur des gegossenen Stabes läßt sich sogar die Größe des Effekts voraussagen.

3. Im 9. Abschnitt findet sich eine sehr gute Bestätigung der Theorie für sehr verschiedene Elementenformen bei gepreßten Kristallpulvern. Die Theorie läßt sich hier anwenden zur genauen Berechnung der DK. einer reinen Substanz aus der gemessenen DK. seiner Mischung mit Luft oder irgendeiner anderen Zwischensubstanz, falls Form und Lage der Körner genügend bekannt sind. Die Lage hat nur bei lamellenartigen Kristallformen merklichen Einfluß; hier kann die schwierige Bestimmung der mittleren Lamellenlage (des Steilheitsgrades) vermieden werden, wenn es gelingt, die DK. mittels eines kubischen Behälters nicht nur in vertikaler, sondern auch in horizontaler Richtung zu messen. Sodann wird die Gl. (61a) für beide  $E$ -Werte hingeschrieben, zwischen den beiden auftretenden Steilheitsgraden besteht eine einfache Beziehung, mithin kann man diese beiden eliminieren und die DK. der reinen Substanz genau berechnen.

Für die Praxis ist vielleicht wichtig, daß Einstreuung von Lamellen einer isotropen Substanz mit großem  $\epsilon_1$  in ein Medium mit kleinerem  $\epsilon_2$  die DK. des letzteren in sehr verschiedenem Maße erhöht, je nachdem die Lamellen vorwiegend der einen oder anderen Richtung parallel liegen. Auch dieser Effekt läßt sich mit Formel (61a) berechnen, für  $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = 16$  kann der Unterschied der  $E$ -Werte bei gleichen Verhältniszahlen 300% übersteigen.

4. Im 10. Abschnitt ergibt sich eine glänzende Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte der DK. bei Emulsionen, aber bei der sehr geringen Konzentration der dispersen Phase wird hier nur die alte Rayleighsche Formel (2) bestätigt. Messungen an Emulsionen mit einem größeren Gehalt der dispersen Phase versprechen eine genaue Prüfung der Formel (50). Bei sehr verschiedener DK. der zwei Phasen muß die  $E\delta_1$ -Kurve eine starke Krümmung aufweisen, der lineare Verlauf dieser Kurve bei Piekaras Untersuchungen ist eine Folge der Beschränkung auf sehr kleine  $\delta_1$ -Werte.

5. Nach der neuen Theorie ist die DK. (Lfk.) eines heterogenen Mischkörpers im allgemeinen eine ziemlich verwickelte Funktion vom Mischungsverhältnis. Nach wie vor haben verschiedene Forscher einfachere Formen dieser Beziehung zwischen DK. (Lfk.) und Mischungsverhältnis vorgeschlagen: einfache Linearität der  $E$ - oder  $L$ -Werte (le Chatelier, Guertler, Errera, Piekara u. A.) bzw. deren Logarithmen (Lichtenecker). Beide Regeln sind im allgemeinen nicht exakt gültig, die eine oder andere gilt angenähert für kleines  $\epsilon_1/\epsilon_2$  (Guertler), kleines  $\delta_1$  (Piekara), spezielle Prismen-

struktur (Lichtenecker) oder die lineare Beziehung wird vorgetauscht durch Strukturänderungen während der  $\delta_1$ -Erhöhung (Errera). In der Wirklichkeit kann die  $E\delta_1$ - oder  $L\delta_1$ -Kurve, je nach der Struktur, allerhand Formen annehmen von der exakten Geraden (die  $E_p$ -Kurve der Figg. 1 und 2) bis zu einer Kurve ( $E$ ), viel stärker gekrümmt als die Kurve der logarithmischen Mischungsformel ( $E_L$  der Fig. 1). Der alte Satz Wieners, daß  $E_p$  und  $E$  die Grenzwerte der DK. sind, wird von den Messungen vollkommen bestätigt.

#### Literaturverzeichnis

- 1) H. le Chatelier, Rev. gen. d. Sc. 6. S. 529. 1895.
- 2) J. Errera, Compt. rend. 184. S. 455. 1927.
- 3) J. Errera, Phys. Ztschr. d. Sov. Un. 3. S. 443. 1933.
- 4) J. Errera u. H. Brasseur, Phys. Ztschr. 34. S. 368. 1933.
- 5) G. Grube u. A. Burekhardt, Festschr. Techn. Hochsch. Stuttgart.
- 6) W. Guertler, Ztschr. f. anorg. Chem. 51. S. 397. 1906.
- 7) A. Heydweiller, Ztschr. f. Phys. 3. 308. 1920.
- 8) R. Jaeger, Ann. d. Phys. 53. S. 409. 1917.
- 9) H. Joachim, Ann. d. Phys. 60. S. 570. 1919.
- 10) N. S. Kurnakow u. W. A. Nemilow, Ztschr. f. anorg. Chem. 168. S. 339. 1927.
- 11) K. Lichtenecker, Phys. Ztschr. 10. S. 1005. 1909.
- 12) K. Lichtenecker, Phys. Ztschr. 19. S. 374. 1918.
- 13) K. Lichtenecker, Phys. Ztschr. 25. S. 69. 193. 225. 1924.
- 14) K. Lichtenecker, Phys. Ztschr. 27. S. 115. 1926.
- 15) Th. Liebisch u. H. Rubens, Berl. Sitz.-Ber. 1919. S. 876.
- 16) H. A. Lorentz, Wied. Ann. 9. S. 641. 1880.
- 17) L. Lorenz, Wied. Ann. 11. S. 70. 1880.
- 18) A. Matthiesen, Pogg. Ann. 110. S. 190. 1860.
- 19) A. Piekara, Trav. Inst. Phys. Un. Varsovie 45. S. 201. 1928.
- 20) A. Piekara, Phys. Ztschr. 31. S. 579. 1930.
- 21) A. Piekara, Koll. Ztschr. 58. S. 283. 1932.
- 22) J. W. Rayleigh, Phil. Mag. [5] 34. S. 481. 1892.
- 23) G. Reichardt, Drudes Ann. d. Phys. 6. S. 832. 1901.
- 24) H. Rubens, Berl. Sitz.-Ber. 1915. S. 4.
- 25) H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. 60. S. 418. 1897.
- 26) W. Schmidt, Ann. d. Phys. 9. S. 919. 1902.
- 27) W. Schmidt, Ann. d. Phys. 11. S. 114. 1903.
- 28) H. Starke, Wied. Ann. 60. S. 629. 1897.
- 29) E. Stöcker, Ztschr. f. Phys. 2. S. 236. 1920.
- 30) J. W. Strutt, Phil. Trans. 1871. S. 77.
- 31) G. Tammann, Lehrbuch d. Metallk., 4. Aufl. 1932.
- 32) O. Wiener, Phys. Ztschr. 5. S. 332. 1904.
- 33) O. Wiener, Abh. d. Sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl. 32. S. 509. 1912.

Wassenaar (Holland), 27. August 1935.

(Eingegangen 4. September 1935)

### **Die Spineinstellung in ferromagnetischen Kristallen unter dem Einfluß mechanischer Spannungen**

**Von Richard Gans**

(Mit 8 Figuren)

Becker und Kersten<sup>1)</sup> haben den Einfluß starker mechanischer Spannungen auf die Spineinstellung in ferromagnetischen Einkristallen und das dadurch bedingte Verhalten der technischen Magnetisierungskurve studiert. Hierbei haben sie auf eine strenge Rechnung verzichtet, indem sie den Einkristall sowohl hinsichtlich der elastischen wie auch der Magnetostruktionskonstanten als isotrop angenommen haben. Das einfache Ergebnis dieser Untersuchung war folgendes:

*„Unter der Einwirkung einer Zugspannung wird die spontane Magnetisierung Richtungen senkrecht zum Zug oder parallel zum Zug bevorzugen, je nachdem, ob das Vorzeichen der Magnetostruktion negativ oder positiv ist“.*

Sie erwarteten auf Grund ihrer Überlegungen, daß bei einem Ni-Draht (negative Struktion) durch einen hinreichend starken Längszug alle Bezirke senkrecht zur Drahtachse orientiert werden, daß dagegen bei Drähten aus bestimmten Ni-Fe-Legierungen mit positiver Struktion durch Zug eine Ausrichtung nach der Drahtachse erfolgt.

Über Eisen, dessen longitudinale Längenänderung durch Magnetisierung in der Achsenrichtung positiv, in der Richtung der Raumdiagonale aber negativ ist, ist keine Aussage gemacht.

Es soll nun untersucht werden, inwieweit diese Ergebnisse sich noch aus der Theorie folgern lassen, wenn man die oben erwähnte vereinfachende Annahme mittlerer Isotropie nicht macht. Es wird sich zeigen, daß beim Nickel die strengere Rechnung roh zu denselben Resultaten führt, beim Eisen dagegen die Verhältnisse ganz anders liegen.

In einem zweiten Abschnitt sollen dann die Magnetisierungskurven ferromagnetischer Drähte, die mechanischen Spannungen ausgesetzt sind, berechnet werden. Für Ni unter Zug ist das von

---

1) R. Becker u. M. Kersten, Ztschr. f. Phys. **64**. S. 660. 1930; vgl. auch Becker, Theorie der Elektrizität **2**. S. 177 ff., Leipzig und Berlin 1933.



Becker unter seiner vereinfachenden Annahme durchgeführt und mit den Messungen von Kersten (a. a. O.) verglichen worden. Dabei ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den Versuchsergebnissen und der Theorie<sup>1)</sup>; über das Verhalten von Eisen unter starker Zugspannung im magnetischen Felde fehlt bisher eine genügende theoretische Voraussage. Diese Lücke auszufüllen, soll im folgenden auch der Versuch gemacht werden.

### § 1. Ein ferromagnetischer Kristall unter Spannung ohne äußeres Magnetfeld

Befindet sich ein ferromagnetischer Kristall kubischer Symmetrie unter der Wirkung einer Zugspannung  $\sigma$  (bei Druck ist  $\sigma$  negativ), deren Richtung durch die Richtungskosinusse  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  bezüglich eines mit den Hauptachsen zusammenfallenden Koordinatensystems gegeben sei, so entstehen Verzerrungen, die durch den Tensor  $A_{ix}$  ( $i, x = 1, 2, 3$ ) definiert sind. Der Vektor der spontanen Magnetisierung stellt sich dabei in eine Richtung ein, die durch die Richtungskosinusse  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  festgelegt ist. Auf die Berechnung dieser  $\alpha$  kommt es uns an.

Die freie Energie setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen<sup>2)</sup>:

1. der magnetischen Kristallenergie

$$(1a) \quad F_1 = 2K(\alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2 + \alpha_1^2\alpha_2^2),$$

2. der magneto-elastischen Verzerrungsenergie

$$(1b) \quad \left\{ \begin{aligned} F_2 = s \left[ A_{11} \left( \alpha_1^2 - \frac{1}{3} \right) + A_{22} \left( \alpha_2^2 - \frac{1}{3} \right) + A_{33} \left( \alpha_3^2 - \frac{1}{3} \right) \right] \\ + 2p(A_{23}\alpha_2\alpha_3 + A_{31}\alpha_3\alpha_1 + A_{12}\alpha_1\alpha_2), \end{aligned} \right.$$

in der  $s$  und  $p$  die Konstanten der Magnetostriktion sind,

3. der gewöhnlichen elastischen Energie

$$(1c) \quad \left\{ \begin{aligned} F_3 = \frac{1}{2}C_1(A_{11} + A_{22} + A_{33})^2 + C_2(A_{11}^2 + A_{22}^2 + A_{33}^2) \\ + 2C_3(A_{23}^2 + A_{31}^2 + A_{12}^2), \end{aligned} \right.$$

in der die  $C$  die elastischen Konstanten des regulären Kristalls bedeuten,

4. der Energie des äußeren Zugs

$$(1d) \quad \left\{ \begin{aligned} F_4 = -\sigma[A_{11}\beta_1^2 + A_{22}\beta_2^2 + A_{33}\beta_3^2 \\ + 2(A_{23}\beta_2\beta_3 + A_{31}\beta_3\beta_1 + A_{12}\beta_1\beta_2)]. \end{aligned} \right.$$

1) Eine sehr sorgfältige experimentelle Bestätigung veröffentlichte kürzlich G. Scharff, *Ztschr. f. Phys.* **97**, S. 73. 1935.

2) Vgl. z. B. R. Becker, *Theorie der Elektrizität* **2**, S. 185. 1933.

Die Form dieser Ausdrücke ergibt sich einzig und allein aus den Symmetrieeigenschaften sowie den Annahmen, daß  $F_1$  höchstens die  $\alpha$  in 4. Potenz,  $F_2$  sie höchstens in 2. Potenz enthält, und daß die elastische Energie eine quadratische Form der  $A_{i\kappa}$  ist (Gültigkeit des Hooke'schen Gesetzes).

Die gesamte freie Energie ist also

$$(2) \quad F = F_1 + F_2 + F_3 + F_4.$$

Aus diesem Ausdruck berechnen sich die  $A_{i\kappa}$  mittels der Gleichungen

$$\frac{\partial F}{\partial A_{i\kappa}} = 0.$$

Setzt man sie in (2) ein, so erhält man mit Einführung der Bezeichnungen

$$(3) \quad \begin{cases} A_{100} = -\frac{s}{3C_2}; & A_{111} = -\frac{p}{3C_3}. \\ F = \left[ 2K + \frac{9}{2} (C_2 A_{100}^2 - C_3 A_{111}^2) \right] (\alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots) \\ - \frac{3}{2} \sigma A_{100} (\alpha_1 \beta_1 + \dots)^2 + 3\sigma (A_{100} - A_{111}) (\alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \dots). \end{cases}$$

Die beiden Konstanten  $A_{100}$ ,  $A_{111}$  bedeuten dabei die longitudinalen Dilatationen des Kristalls, wenn er bis zur Sättigung in der Richtung [100] bzw. [111] magnetisiert ist (vgl. Becker, a. a. O.).

Wäre der Körper elastisch sowie magnetoelastisch isotrop ( $C_2 = C_3$ ;  $A_{100} = A_{111}$ ), so würden wir zu dem vereinfachten Ansatz Beckers kommen.

Ist die Zugspannung  $\sigma$  so groß, daß der erste Summand in (3) gegen die anderen beiden vernachlässigt werden kann, und das wollen wir im folgenden annehmen, so vereinfacht sich die Formel (3) zu

$$(4) \quad \begin{cases} F = C [\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 \\ + 2p (\alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1 + \alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2)]. \end{cases}$$

Hier sind  $C$  und  $p$  Abkürzungen für

$$(5) \quad C = -\frac{3}{2} \sigma A_{100}; \quad p = \frac{A_{111}}{A_{100}}.$$

Dabei gelten die Zahlenwerte<sup>1)</sup>

	$A_{100} \cdot 10^6$	$A_{111} \cdot 10^6$	$p$
Ni	-50,0	-27,1	0,542
Fe	+16	-13	-0,812

$C$  ist also bei Zugspannung ( $\sigma > 0$ ) für Ni positiv, für Fe negativ.

1) Vgl. z. B. R. Gans u. J. v. Harlem, Ann. d. Phys. [5] 16. S. 162. 1933.

Aus (4) folgt die Einstellung des Spins, d. h. das Wertesystem der  $\alpha$ , durch Ermittlung des Minimums von  $F$  unter Berücksichtigung der Beziehung

$$(6) \quad \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1.$$

Es muß also das System der homogenen Gleichungen

$$(7) \quad \begin{cases} (\beta_1^2 - \lambda) \alpha_1 + p \beta_1 \beta_2 \alpha_2 + p \beta_1 \beta_3 \alpha_3 = 0, \\ p \beta_2 \beta_1 \alpha_1 + (\beta_2^2 - \lambda) \alpha_2 + p \beta_2 \beta_3 \alpha_3 = 0, \\ p \beta_3 \beta_1 \alpha_1 + p \beta_3 \beta_2 \alpha_2 + (\beta_3^2 - \lambda) \alpha_3 = 0 \end{cases}$$

gelöst werden. Für den Lagrangeschen Faktor  $\lambda$  gilt somit die Säkulargleichung

$$\begin{vmatrix} \beta_1^2 - \lambda & p \beta_1 \beta_2 & p \beta_1 \beta_3 \\ p \beta_2 \beta_1 & \beta_2^2 - \lambda & p \beta_2 \beta_3 \\ p \beta_3 \beta_1 & p \beta_3 \beta_2 & \beta_3^2 - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

d. h.

$$(8) \quad \lambda^3 - \lambda^2 + (1 - p^2) D_1 \lambda - (1 - p)^2 (1 + 2p) D_2 = 0$$

mit den Abkürzungen

$$(9) \quad D_1 = \beta_2^2 \beta_3^2 + \beta_3^2 \beta_1^2 + \beta_1^2 \beta_2^2; \quad D_2 = \beta_1^2 \beta_2^2 \beta_3^2.$$

Die folgenden Tabellen geben für diese beiden Funktionen auf den Einheitskugeln die Zahlenwerte, die für numerische Berechnungen von Nutzen sein werden. Dabei ist es natürlich ausreichend, sich auf den Fall zu beschränken, daß die Zugspannung in dem einen Oktanten  $\beta_1 > 0$ ;  $\beta_2 > 0$ ;  $\beta_3 > 0$  liegt, und die in Frage kommenden beiden Funktionen  $D_1$  und  $D_2$  brauchen aus Symmetriegründen nur in der einen Hälfte dieses Oktanten berechnet zu werden. (Eigentlich sogar nur im 6. Teil.)

Multipliziert man die erste Gl. (7) mit  $\beta_2$ , die zweite mit  $-\beta_1$  und addiert sie dann, und verfährt man analog mit der zweiten und dritten bzw. mit der dritten und ersten, so erhält man

$$(10) \quad \frac{\alpha_1 L_1}{\beta_1} = \frac{\alpha_2 L_2}{\beta_2} = \frac{\alpha_3 L_3}{\beta_3},$$

wo gesetzt ist

$$(11) \quad L_1 = \beta_1^2 (1 - p) - \lambda; \quad L_2 = \beta_2^2 (1 - p) - \lambda; \quad L_3 = \beta_3^2 (1 - p) - \lambda.$$

Aus (10) ergibt sich also mit Beachtung von (6)

$$(12) \quad \begin{cases} \alpha_1 = \frac{\beta_1 L_2 L_3}{\sqrt{\beta_1^2 L_2^2 L_3^2 + \beta_2^2 L_3^2 L_1^2 + \beta_3^2 L_1^2 L_2^2}}; \\ \alpha_2 = \frac{\beta_2 L_3 L_1}{\sqrt{\quad}}; \quad \alpha_3 = \frac{\beta_3 L_1 L_2}{\sqrt{\quad}}. \end{cases}$$



Dadurch sind die  $\alpha$  bestimmt, wenn man  $\lambda$  aus (8) oder, was dasselbe ist, aus

$$(8') \quad L_1 L_2 L_3 + p (\beta_1^2 L_2 L_3 + \dots) = 0$$

berechnet. [Die linke Seite von (8') ist bis aufs Vorzeichen mit der von (8) identisch]. Da die drei Wurzeln  $\lambda$  die Extremwerte der eckigen Klammer in (4) bedeuten, ist wegen der Minimumsbedingung für  $F$  von diesen drei Werten für Ni unter Zug ( $C > 0$ ) die kleinste, für Fe unter Zug ( $C < 0$ ) die größte Wurzel zu nehmen.

In (12) kommen beide Vorzeichen der Quadratwurzel, und zwar mit gleicher Wahrscheinlichkeit in Frage entsprechend der mathematischen Tatsache, daß  $F$  in (4) seinen Wert nicht ändert, wenn man gleichzeitig  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  mit bzw.  $-\alpha_1, -\alpha_2, -\alpha_3$  vertauscht, und das wirkt sich physikalisch so aus, daß der Zug eine von seiner Richtung abhängige Spinrichtung hervorruft, aber daß in den einzelnen Elementargebieten oder Bezirken die zu dieser Spinrichtung antiparallele ebenso häufig vorkommt, so daß durch die Verzerrung nicht etwa eine makroskopische Magnetisierung erzeugt wird.

Eine prinzipielle Schwierigkeit, die Spinrichtung aus (12) mit Benutzung von (11) und (8) für jedes Wertesystem der  $\beta$  zu ermitteln, liegt nicht vor. Wir wollen uns hier aber auf die einfachsten Spezialfälle beschränken, um eine Übersicht über das Verhalten zu bekommen.

I. Der Zug fällt in die  $[111]$ -Richtung, d. h.  $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$ .

(8) geht dann über in

$$(13) \quad \left( \lambda - \frac{1-p}{3} \right)^2 \left( \lambda - \frac{1+2p}{3} \right) = 0.$$

Da für Zug ( $\sigma > 0$ ) bei Nickel die kleinste, bei Eisen die größte Wurzel in Frage kommt, so gilt wegen des verschiedenen Vorzeichens von  $p$  in beiden Fällen  $\lambda = \frac{1-p}{3}$ . Dann folgt aus (7)

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 0$$

oder auch

$$(14) \quad \cos \Theta = \alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2 + \alpha_3 \beta_3 = 0,$$

wo  $\Theta$  der Winkel ist, den die Zugrichtung mit der Spinrichtung bildet.

Der Spin stellt sich, Zug vorausgesetzt, bei beiden Stoffen in diesem speziellen Falle stets senkrecht zur Zugrichtung ein. Alle Richtungen dieser Ebene sind aber gleich wahrscheinlich.

Unter Druck ( $\sigma < 0$ ) wechselt das Zeichen von  $C$ ; dann braucht man also für  $\begin{Bmatrix} \text{Ni} \\ \text{Fe} \end{Bmatrix}$  die  $\begin{Bmatrix} \text{größte} \\ \text{kleinste} \end{Bmatrix}$  Wurzel von  $\lambda$ . Das ist  $\lambda = \frac{1+2p}{3}$ , und die Gl. (7) gehen über in

$$\begin{aligned} -2\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 &= 0, \\ \alpha_1 - 2\alpha_2 + \alpha_3 &= 0, \\ \alpha_1 + \alpha_2 - 2\alpha_3 &= 0, \end{aligned}$$

d. h.

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3.$$

Der Spin stellt sich unter Druck bei Ni und Fe in die Zugrichtung ein.

II. Der Zug fällt in eine Hauptebene, z. B. in die (001)-Ebene, d. h.  $\beta_3 = 0$ .

Aus (8) folgt dann

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 0; \quad \lambda_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{1 - 4(1 - p^2)\beta_1^2\beta_2^2}; \\ \lambda_3 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 - 4(1 - p^2)\beta_1^2\beta_2^2}. \end{aligned}$$

Es gilt  $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ . Also ist für Ni unter Zug sowie für Eisen unter Druck  $\lambda = 0$  zu wählen, und dann folgt aus (7)

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 0; \quad \alpha_3 = 1$$

oder

$$(15) \quad \cos \Theta = \alpha_1 \beta_1 + \dots = 0.$$

Liegt die Verspannungsrichtung in einer Hauptebene, so stellt sich der Spin bei Ni unter Zug sowie Fe unter Druck senkrecht zur Spannung in die Hauptachse. Ist auch noch  $\beta_1 = 1$ , d. h. fällt die Verspannung in eine Hauptachse, so fällt der Spin für Fe unter Zug auch in diese Achse, für Ni unter Zug wird  $\alpha_1 = 0$ . Der Spin liegt dann in der Hauptebene senkrecht zur Richtung des Zugs, aber in dieser Ebene hat jede Richtung die gleiche Wahrscheinlichkeit.

Ist dagegen  $\beta_3 = 0$  und Ni unter Druck oder Eisen unter Zug, so haben wir die Wurzel

$$\lambda = \frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{1 - 4(1 - p^2)\beta_1^2\beta_2^2} \right) = \frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{\frac{1+p^2}{2} + \frac{1-p^2}{2} \cos 4\varphi} \right)$$

zu wählen, wo  $\varphi$  den Azimutwinkel in der Hauptebene, von einer Hauptachse an gerechnet, bedeutet.

Aus (11) ergibt sich

$$L_1 = \frac{1-p}{2} + \frac{1-p}{2} \cos 2\varphi - \lambda; \quad L_2 = \frac{1-p}{2} - \frac{1-p}{2} \cos 2\varphi - \lambda,$$

und aus (10) folgt

$$\alpha_3 = 0.$$



Die Spinrichtung liegt also mit der Verspannung in derselben Hauptebene. Weiter folgt aus (10), wenn unter  $\psi$  das Azimut des Spins verstanden wird,

$$(16) \quad \operatorname{tg} \psi = \operatorname{tg} \varphi \cdot \frac{L_1}{L_2}.$$

Wir geben für *Eisen unter Zug* in Tab. 3 die entsprechenden Zahlen.

Tabelle 3

$\varphi$	$\lambda$	$L_1$	$L_2$	$\psi$	$\Theta = \varphi - \psi$
0°	1,0000	0,8124	-1,0000	0° 0,0'	0° 0,0'
10°	0,9900	0,7678	-0,9353	8° 14,2'	18° 14,2'
20°	0,9635	0,6368	-0,7515	17° 8,4'	37° 8,4'
22,5°	0,9559	0,5911	-0,6905	19° 31,4'	42° 1,4'
30°	0,9344	0,4248	-0,4813	27° 0,1'	57° 0,1'
40°	0,9093	0,1542	-0,1605	39° 31,2'	79° 31,2'
45°	0,9062	0,0000	-0,0000	45° 0,0'	90° 0,0'

Der Winkel  $\Theta$  zwischen Spin und Zug nimmt also Werte zwischen 0 und 90° an, und zwar ohne daß  $\lambda$ , welches ein Maß für die freie Energie im Gleichgewichtszustand ist, sich wesentlich verändert.

III. Der Zug fällt in die (110)-Ebene, d. h.  $\beta_1 = \beta_2$ .

(8) hat dann die drei Wurzeln

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 = \beta_1^2(1-p); \quad \lambda_{2,3} = \frac{1-\beta_1^2(1-p)}{2} \\ \pm \frac{1}{2} \sqrt{[1-\beta_1^2(1-p)]^2 - 4(1-p)(1+2p)\beta_1^2\beta_3^2}. \end{array} \right.$$

Für Ni unter Zug gilt aber  $\lambda_1$  nur, wenn es die kleinste Wurzel ist. Da  $\lambda_3 < \lambda_2$ , also nicht mehr, wenn  $\lambda_3 < \lambda_1$ .  $\lambda_3$  gilt also, wenn

$$3\lambda_1 - 1 > -\sqrt{(1-\lambda_1)^2 - 4(1+2p)\beta_3^2\lambda_1}.$$

Nun kann aber die linke Seite dieser Ungleichheit für Ni nicht  $> 0$  sein, denn dann müßte nach (17)  $\beta_1^2 > \frac{1}{3 \cdot 0,458}$  oder  $\beta_1^2 > 0,725$  sein. Es ist aber  $\beta_1^2 \leq 0,5$ .  $3\lambda_1 - 1$  ist also  $< 0$ , und somit ist nach obiger Ungleichheit  $\lambda_3$  kleinste Wurzel, wenn  $\beta_1^2 > \frac{1}{3}$ .

Für Ni unter Zug gilt also

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \text{ für } \frac{1}{3} \leq \beta_3^2 \leq 1, \\ \lambda_3 \text{ „ } 0 \leq \beta_3^2 \leq \frac{1}{3}. \end{array} \right.$$

Im ersten Fall ( $\frac{1}{3} \leq \beta_3^2 \leq 1$ ) ist also  $\lambda = \beta_1^2(1-p)$ , und aus (7) folgt

$$(19) \quad \cos \Theta = \alpha_1 \beta_1 = \dots = 0.$$

Aus (11) ergibt sich  $L_1 = L_2 = 0$ ;  $L_3 \neq 0$ , also aus (10)

$$(20) \quad \alpha_3 = 0$$

und somit aus (19)

$$(21) \quad \alpha_1 = -\alpha_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Dagegen erhalten wir für  $0 \leq \beta_3^2 \leq \frac{1}{3}$  folgendes:

Aus (11) ergibt sich  $L_1 = L_2$  und somit aus (10)

$$\alpha_1 = \alpha_2; \quad \frac{\alpha_1}{\alpha_3} = \frac{\beta_1}{\beta_3} \frac{L_2}{L_1}$$

d. h.

$$(22) \quad \operatorname{tg} \vartheta' = \operatorname{tg} \vartheta \cdot \frac{L_2}{L_1},$$

wenn  $\vartheta'$  bzw.  $\vartheta$  die Winkel sind, die der Spin bzw. der Zug mit der [001]-Achse einschließt. Die Magnetisierungsrichtung liegt übrigens wegen  $\alpha_1 = \alpha_2$ , ebenso wie der Zug, in der (110)-Ebene. Zahlenmäßig ergeben sich die Daten der Tab. 4.

Tabelle 4

$\vartheta$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$L_1$	$L_2$	$\vartheta'$	$\Theta = \vartheta - \vartheta'$
54° 44'	0,1527	0,1527	0,0000	0,0000	—	90° 0'
60°	0,1718	0,1279	0,0439	- 0,0134	- 27° 52'	87° 52'
70°	0,2022	0,0675	0,1347	- 0,0139	- 15° 50'	85° 50'
80°	0,2221	0,0184	0,2037	- 0,0046	- 7° 18'	87° 18'
90°	0,2290	0,0000	0,2290	0,0000	—	90° 0'

Für Eisen unter Zug ist dagegen die größte Wurzel  $\lambda$  zu suchen. Es gilt also  $\lambda_2$ , wenn  $\lambda_2 > \lambda_1$ , d. h. wenn

$$3\lambda_1 - 1 < \sqrt{(1 - \lambda_1)^2 - 4(1 + 2p)\lambda_1\beta_3^2}.$$

Die Diskussion dieser Ungleichheit ergibt

$$\lambda_1 \text{ für } 0 \leq \beta_3^2 \leq \frac{1}{3}; \quad \lambda_2 \text{ für } \frac{1}{3} \leq \beta_3^2 \leq 1.$$

Im ersten Falle ( $\beta_3^2 \leq \frac{1}{3}$ ) wird

$$\cos \Theta = 0; \quad \alpha_1 = -\alpha_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad \alpha_3 = 0.$$

Ist dagegen  $\beta_3^2 \geq \frac{1}{3}$ , folgt wieder

$$\alpha_1 = \alpha_2; \quad \operatorname{tg} \vartheta' = \operatorname{tg} \vartheta \frac{L_2}{L_1}$$

und somit Tab. 5.

Tabelle 5

$\vartheta$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$L_1$	$L_2$	$\vartheta'$	$\Theta = \vartheta - \vartheta'$
54° 44'	0,6040	0,6040	0,0000	0,0000	- 35° 16'	90° 0'
50°	0,5319	0,6722	- 0,1403	0,0769	- 33° 9'	83° 9'
40°	0,3745	0,7975	- 0,4230	0,2665	- 27° 52'	67° 52'
30°	0,2266	0,8927	- 0,6661	0,4663	- 22° 0'	52° 0'
20°	0,1060	0,9550	- 0,8490	0,6460	- 15° 29'	35° 29'
10°	0,0273	0,9893	- 0,9620	0,7687	- 8° 1'	18° 1'
0°	0,0000	1,0000	- 1,0000	0,8124	0° 0'	0° 0'

Zusammenfassend können wir sagen, daß bei Ni unter Zug der Spin sich in den von uns oben berechneten Spezialfällen genau senkrecht zur Richtung der Zugspannung auf den Seiten des Oktanten und einem Teil der Höhen einstellt. In Fig. 1 sind diese Teile der Kreise stark gezeichnet. In dünn gezeichneten Linien beträgt die Abweichung maximal kaum mehr als 4°. Vermutlich wird sie nirgends beträchtlich sein. Es wäre leicht, die Rechnung noch für einige andere Punkte durchzuführen, doch verzichten wir darauf.



Fig. 1

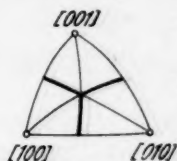


Fig. 2

Bei Eisen unter Zugspannung liegen die Verhältnisse jedoch ganz anders. In den stark gezeichneten Linien der Fig. 2 steht der Spin senkrecht zum Zug. Ihm parallel steht er nur in den Ecken, die durch kleine Kreise markiert sind, während der Winkel von hier aus auf den dünn gezeichneten Linien stetig bis zu 90° anwächst.

## § 2. Die Magnetisierungskurve

Nun wollen wir dazu übergehen, die Magnetisierungskurve eines unter starkem Druck oder Zug stehenden ferromagnetischen Einkristalls kubischer Symmetrie zu berechnen. Dabei wollen wir der Einfachheit halber annehmen, daß das Feld in die Richtung der mechanischen Spannung fällt.

Jetzt muß

$$F = C \{ (\alpha_1^2 \beta_1^2 + \dots) + 2p(\alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \dots) \} - HJ$$

mit Berücksichtigung der Nebenbedingung (6) ein Minimum werden, oder

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{F}{C} &= (\alpha_1^2 \beta_1^2 + \dots) + 2p(\alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \dots) \\ &- 2\xi(\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2 + \alpha_3 \beta_3) \end{aligned} \right.$$

muß ein Grenzwert werden, wo zur Abkürzung gesetzt ist

$$(24) \quad \xi = \frac{HJ_{\infty}}{2C}.$$

Es müssen also die Gleichungen erfüllt sein

$$(25) \quad \begin{cases} (\beta_1^2 - \lambda) \alpha_1 + p \beta_1 \beta_2 \alpha_2 + p \beta_1 \beta_3 \alpha_3 = \xi \beta_1, \\ p \beta_2 \beta_1 \alpha_1 + (\beta_2^2 - \lambda) \alpha_2 + p \beta_2 \beta_3 \alpha_3 = \xi \beta_2, \\ p \beta_3 \beta_1 \alpha_1 + p \beta_3 \beta_2 \alpha_2 + (\beta_3^2 - \lambda) \alpha_3 = \xi \beta_3. \end{cases}$$

Aus ihnen folgt zunächst durch Multiplikation mit  $\alpha_1$  bzw.  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  und Addition, daß im Gleichgewichtszustande

$$(26) \quad \lambda = (\alpha_1^2 \beta_1^2 + \dots) + 2p(\alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \dots) - \xi \eta$$

ist, wo  $\eta$  eine Abkürzung ist für

$$(27) \quad \eta = \frac{J}{J_{\infty}} = \alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2 + \alpha_3 \beta_3.$$

Mittels (26) schreibt sich dann nach (23) das Minimum der freien Energie

$$(28) \quad F = C(\lambda - \xi \eta),$$

eine Beziehung, von der wir noch Gebrauch zu machen haben.

Aus (25) ergibt sich ferner, wie früher, die Beziehung (10). Sie erlaubt  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  durch  $\alpha_1$  auszudrücken und in die erste Gl. (25) einzusetzen. Verfährt man analog mit den anderen beiden Gl. (25) so erhält man

$$(29) \quad \begin{cases} \alpha_1 A_1 = \xi \beta_1 L_2 L_3, \\ \alpha_2 A_1 = \xi \beta_2 L_3 L_1, \\ \alpha_3 A_1 = \xi \beta_3 L_1 L_2 \end{cases}$$

mit der Abkürzung

$$(30) \quad A_1 = L_1 L_2 L_3 + p(\beta_1^2 L_2 L_3 + \dots).$$

Multiplikation der Gl. (29) mit bzw.  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  und Addition ergibt

$$(31) \quad \eta A_1 = \xi A_2$$

mit der Abkürzung

$$(30'') \quad A_2 = \beta_1^2 L_2 L_3 + \beta_2^2 L_3 L_1 + \beta_3^2 L_1 L_2.$$

Schließlich folgt aus (29) und (6)

$$(32) \quad A_1 = \xi A_3$$

mit der Abkürzung

$$(30''') \quad A_3 = \sqrt{\beta_1^2 L_2^2 L_3^2 + \beta_2^2 L_3^2 L_1^2 + \beta_3^2 L_1^2 L_2^2}.$$

Ausführlich haben die  $A$  folgende Bedeutung:

$$(30) \quad \begin{cases} A_1 = (1-p)^2(1+2p)D_2 - (1-p^2)D_1\lambda + \lambda^2 - \lambda^3, \\ A_2 = 3(1-p)^2D_2 - 2(1-p)D_1\lambda + \lambda^2, \\ A_3 = (1-p)^4D_1D_2 - 4(1-p)^3D_2\lambda \\ \quad + (1-p)^2(D_1 + 9D_2)\lambda^2 - 4(1-p)D_1\lambda^3 + \lambda^4. \end{cases}$$

Wir haben somit in (31) und (32) die Magnetisierungskurve in der Form

$$(33) \quad \xi = \frac{A_1}{A_3}; \quad \eta = \frac{A_2}{A_3}.$$

Sie ist in Parameterdarstellung gegeben, und zwar ist die in den  $A$  vorkommende Größe  $\lambda$  der Parameter.

Die Teile der  $\xi - \eta$ -Kurve, auf denen  $\frac{dJ}{dH} = \frac{J_\infty^2}{2C} \frac{d\eta}{d\xi} < 0$  ist, sind dabei labil, also fortzulassen. Zug vorausgesetzt, findet das bei  $\text{Ni}(C > 0)$  für  $\frac{d\eta}{d\xi} < 0$ , bei  $\text{Fe}(C < 0)$  für  $\frac{d\eta}{d\xi} > 0$  statt. Treten solche Kurventeile auf, erhält man Hysteresis und Barkhausen-sprünge<sup>1)</sup>.

Es möge zunächst das *Annäherungsgesetz an die Sättigung* kurz angegeben werden. Ist  $\lambda$  sehr groß, folgt aus der ersten Gl. (33)

$$\xi = -\lambda,$$

während die zweite Gl. (33) ergibt

$$(34) \quad \frac{J}{J_\infty} = \eta = 1 - \frac{(1-p)^2}{30\xi^2} + \dots = 1 - \frac{3}{10} \frac{(A_{100} - A_{111})^2 \sigma^2}{J_\infty^2 H^2} + \dots$$

Diese Beziehung gilt natürlich nur unter der Voraussetzung der ganzen vorliegenden Mitteilung, daß die mechanische Verspannung sehr groß ist. Selbstverständlich läßt sich ohne weiteres eine allgemein gültige Formel auf Grund der Gl. (3) angeben<sup>2)</sup>.

Es sei noch bemerkt, daß nach (30)  $A_3$  nur bis aufs Vorzeichen bestimmt ist. Beide Vorzeichen haben Gültigkeit, natürlich sind in beiden Gl. (33) die gleichen Vorzeichen zu wählen. Ein Übergang zum anderen Vorzeichen verwandelt dann gleichzeitig  $\xi$  in  $-\xi$  und  $\eta$  in  $-\eta$ . Beide Punkte liegen aus Symmetriegründen auf der Magnetisierungskurve.

Es ist fast überflüssig zu erwähnen, daß die im § 1 behandelte Einstellung der Spins ohne Magnetfeld, einzig und allein infolge der Spannungen, sich als Spezialfall aus den soeben abgeleiteten Formeln ergibt, denn  $H = 0$  ist nach (24) und (33) gleichbedeutend

1) Vgl. R. Gans, Schriften der Königsb. Gel.-Ges. 8. S. 44. 1931. Formel 18.

2) R. Becker, Leipziger Vorträge 1933, S. 85, hat das Annäherungsgesetz recht allgemein abgeleitet.

mit  $A_1 = 0$ , und diese Bedingung wiederum ist nach der ersten Gl. (30) mit (8) identisch. Andererseits ist dann die zweite Gl. (33) eine Folge von (12).

### § 3. Einige Sonderfälle

I. Die Verspannung habe die  $[111]$ -Richtung, d. h.

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Dann wird aus (30)

$$(35) \quad \begin{cases} A_1 = -\left(\lambda - \frac{1-p}{3}\right)^2 \left(\lambda - \frac{1+2p}{3}\right), \\ A_2 = \left(\lambda - \frac{1-p}{3}\right)^2, \\ A_3^2 = \left(\lambda - \frac{1-p}{3}\right)^4; \end{cases}$$

und es folgt aus (33)

$$(36) \quad \xi = \mp \left(\lambda - \frac{1+2p}{3}\right); \quad \eta = \pm 1.$$

Mit (36) ist aber die Lösung noch nicht erschöpft. Da wir den Faktor  $\left(\lambda - \frac{1-p}{3}\right)^2$  fortgehoben haben, führt auch  $\lambda = \frac{1-p}{3}$  zu einer Lösung von (25). Wie man nämlich durch Einsetzen unmittelbar ersieht, ergeben jene Gleichungen

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = \frac{\sqrt{3}\xi}{p},$$

und da  $\eta = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$  ist, folgt als weiterer Ast der Magnetisierungskurve

$$(36') \quad \eta = \frac{\xi}{p}$$

oder

$$(37) \quad J = \frac{J_\infty^2}{3\sigma(-A_{111})} H,$$

während (36) identisch ist mit

$$(37') \quad J = \pm J_\infty.$$

Unter Zug ( $\sigma > 0$ ) ist diese Gerade (37) sowohl für Ni, als für Eisen stabil; unter Druck kommt sie, weil labil, nicht in Frage. Aber auch (37') stellt einen möglichen (indifferenten) Gleichgewichtszustand dar. Wann (37) und wann (37') gilt, läßt sich durch (28) entscheiden. Der stabilste Zustand irgendwelchen Störungen gegenüber ist der, in welchem  $F$  das absolute Minimum ist. Das ist aber auf der Geraden (37) der Fall, solange  $|H| < \frac{3\sigma(-A_{111})}{J_\infty}$  ist, für



größere Absolutwerte der Feldstärke dagegen auf den horizontalen Geraden (37). Die Magnetisierungskurve hat demnach unter Zug bei Fe und Ni die Form der Fig. 3. Unter Druck nimmt sie dagegen bei beiden Stoffen die Gestalt der Fig. 4 an. Bei  $H = 0$

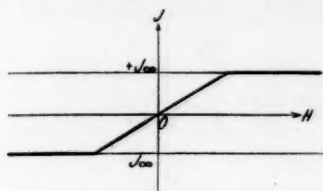


Fig. 3

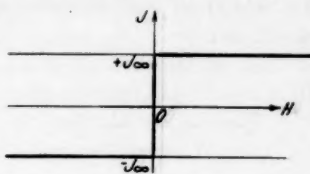


Fig. 4

findet also ein Umklapprozeß mit Barkhauseneffekt statt. Hysteresis im Sinne von Zweideutigkeit von  $J$  für gegebenes  $H$  ist aber nicht vorhanden.

Sättigung tritt bei der endlichen Feldstärke  $H = \frac{3\sigma(-A_{111})}{J_{\infty}}$  auf im Gegensatz zu dem Annäherungsgesetz (34). Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich aber als Folge der Degeneration der Funktionen  $A$ , durch die  $\eta$  in (33) nicht von  $\lambda$  abhängig, sondern  $\pm 1$  wird.

II. Die Verspannung liege in einer Hauptachse. Da die Methode der Ableitung klar ist, geben wir die Resultate hier ohne Beweis.

Erstens ist  $\lambda = 0$ ;  $\eta = \xi$ ;  $F = -C\xi^2$ ,

zweitens  $\xi = \mp(\lambda - 1)$ ;  $\eta = \pm 1$ ;  $F = C(1 - 2\xi)$ .

Die Magnetisierungskurve hat also die Gleichung

$$(37a) \quad J = \frac{J_{\infty}^2}{3\sigma(-A_{100})} \cdot H.$$

Bei  $|H| = \frac{3\sigma(-A_{100})}{J_{\infty}}$  tritt Sättigung ein. Der Typ der Kurve ist also der der Fig. 3, nur die Neigung der Geraden ist eine andere. Dies gilt für Ni unter Zug sowie für Eisen unter Druck. Bei umgekehrter Spannungsrichtung erhält man als Magnetisierungskurve Fig. 4.

III. Die Verspannung liege in einer Hauptebene. Es sei also etwa  $\beta_3 = 0$ . Dann wird nach (9) auch  $D_2 = 0$  und von den Funktionen  $A$  in (30) läßt sich der Faktor  $\lambda$  abspalten. Infolgedessen kann man den Gl. (25) mit  $\lambda = 0$  genügen, und es folgt aus ihnen

$$(38) \quad \alpha_1 \beta_1 = \alpha_2 \beta_2; \quad (1+p)\alpha_1 \beta_1 = \xi; \quad \eta = \frac{2\xi}{1+p}$$

und somit

$$(37b) \quad J = - \frac{2 J_{\infty}^2}{3 \sigma (A_{100} - A_{111})} \cdot H.$$

Unter Zug ist diese Gerade für Eisen labil, für Ni stabil [sie hat wiederum eine andere Neigung als (37) und (37a)], unter Druck umgekehrt.

Zu der Geraden (38) kommt noch der durch (33) gegebene Ast hinzu. In der von uns betrachteten Hauptebene ist  $D_1 = \beta_1^2 \beta_2^2$ ;  $D_2 = 0$ .

Wählen wir als Beispiel etwa  $\vartheta = 90^\circ$ ;  $\varphi = 22,5^\circ$ , so ergeben sich für Ni unter Zug aus (33) die Zahlenwerte der Tab. 6.

Tabelle 6

$\lambda$	$\xi$	$\eta$
2	1,105	- 0,9982
1,5	0,6030	- 0,9963
1,0	0,0989	- 0,9915
0,5	- 0,4022	- 0,9590
0,2	- 0,5018	- 0,5984
0,15	- 0,3271	- 0,2961
0,10	- 0,0148	+ 0,1257
0,05	+ 0,3105	0,4909
0,0	0,5454	0,7071
- 0,1	0,8158	0,8823
- 0,2	0,9810	0,9397
- 0,3	1,113	0,9638
- 0,4	1,230	0,9763
- 0,5	1,342	0,9833
- 0,7	1,554	0,9917
- 1,0	1,864	0,9945

Tabelle 7

$\lambda$	$-\xi$	$\eta$
4	3,365	0,9915
3	2,335	0,9847
2	1,287	0,9596
1,5	0,6948	0,9181
1	0,05985	0,7702
0,95	- 0,007335	0,7391
0,8	- 0,2060	0,6080
0,7	- 0,3245	0,4784
0,6	- 0,4147	0,3084
0,5	- 0,4556	0,1029
0,45	- 0,4525	0,006842
0,4	- 0,4330	- 0,1164

Fig. 5 stellt die Gerade (38) und die durch die Tabelle gegebene Kurve dar. Natürlich gelten auch die Werte der Kurve, die man durch gleichzeitiges Vertauschen von  $\xi$  mit  $-\xi$ ,  $\eta$  mit  $-\eta$  erhält. Der Teil der Kurve, auf dem  $\frac{d\xi}{d\eta} < 0$  ist, fällt als labil fort.

$F/C$ , nach (28) berechnet, ist auf der Geraden kleiner als auf der Kurve, solange die Kurve oberhalb der Geraden liegt, dagegen ist  $F/C$  auf der Geraden größer, als auf der Kurve, wo jene oberhalb dieser verläuft. Der Schnittpunkt entspricht dem Werte  $\lambda = 0$ . Da es auf das absolute Minimum ankommt, gilt für  $\xi = 0$  bis  $\xi = 0,5454$  die Gerade, für größere  $\xi$ -Werte die Kurve, man erhält somit die Magnetisierungskurve der Fig. 6.

Ganz anders ist der Verlauf der Magnetisierungskurve bei Eisen unter Zug für dieselbe Richtung der Zugspannung ( $\vartheta = 90^\circ$ ;  $\varphi = 22,5^\circ$ ). Die Formeln (33) geben die Werte der Tab. 7.

Die Tabelle für kleinere Werte von  $\lambda$  zu berechnen hat keinen Zweck, da wir bereits auf den labilen Teil ( $\frac{d\eta}{d\xi} > 0$ ) gelangt sind.

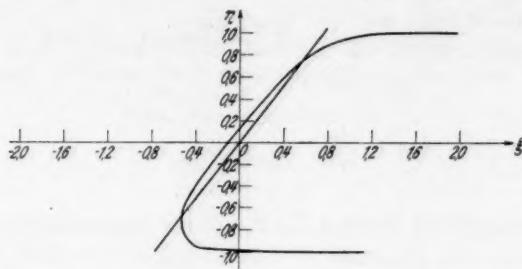


Fig. 5

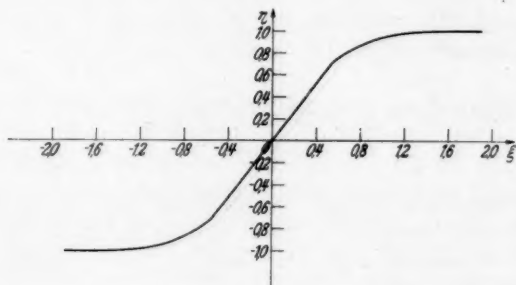


Fig. 6

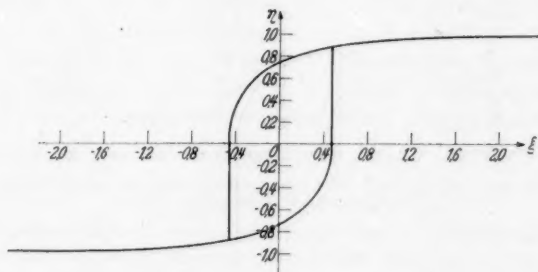


Fig. 7

Fig. 7 stellt die Magnetisierungskurve dar. Es tritt also mit Barkhausensprüngen verbundene Hysteresis auf.

Die in Einheiten der Sättigung ( $J_\infty = 1700$ ) gemessene Remanenz ist  $\eta = 0,743$ , d. h.

$$R = 0,743 \cdot 1700 = 1260;$$

sie ist unabhängig von der Spannung  $\sigma$ .

Dagegen ergibt sich die Koerzitivkraft aus  $\xi_0 = -0,456$ , so daß

$$H_c = \frac{0,456 \cdot 3 \cdot A_{100}}{J_\infty} \sigma = 1,29 \cdot 10^{-8} \sigma$$

wird. Mißt man  $\sigma$  in  $\frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ , so wird

$$H_c = 1,26 \sigma.$$

Die Koerzitivkraft ist also der Spannung proportional.

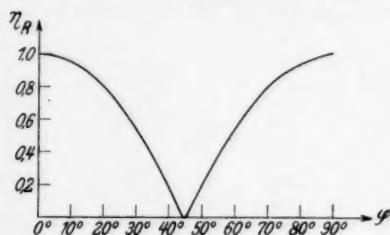


Fig. 8

Die Remanenzen für die verschiedenen Azimute  $\varphi$  der Zugspannung in einer Hauptebene erhält man als cosinus der Winkel  $\Theta$ , die in Tab. 3 gegeben sind. Sie sind in Tab. 8 tabellarisch, in Fig. 8 graphisch dargestellt.

Tabelle 8

$\varphi$ in $^\circ$	$\eta_R$	$\varphi$ in $^\circ$	$\eta_R$
0	1,000	30	0,545
10	0,950	40	0,182
20	0,797	45	0,000
22,5	0,743		

Königsberg i. Pr., II. Physikalisches Institut, 27. Sept. 1935.

(Eingegangen 30. September 1935)

**Die magnetische Suszeptibilität  
von Alkali- und Erdalkalihalogeniden**

**Von Ulrich Veiel<sup>1)</sup>**

(Mit 10 Figuren)

Aus den letzten Jahren liegen verschiedene Arbeiten<sup>2)</sup> vor, die aus der magnetischen Suszeptibilität der Lösungen von Alkali- und Erdalkalihalogeniden die Suszeptibilitäten der Alkali- bzw. Halogenionen bestimmen. Da die Suszeptibilität der Salzlösung die Summe der Suszeptibilitäten mehrerer Ionen enthält, läßt sich auf einfachem rechnerischem Wege nicht zu den gesuchten Ionenssuszeptibilitäten kommen. Man muß vielmehr zur Aufteilung theoretische Annahmen<sup>3)</sup> heranziehen.

Da in keiner der bisherigen Arbeiten die Suszeptibilitäten der Alkali- und Erdalkalihalogenidreihen lückenlos gemessen wurden, was die innere Kontrolle der Werte ebenso wie die Beurteilung der Aufteilungsmethode stark beeinträchtigt, wurden die Suszeptibilitäten wäßriger Lösungen der Chloride, Bromide und Jodide von den Alkalien Lithium, Natrium und Kalium und von den Erdalkalien Calcium, Strontium und Barium, sowie Salzsäure, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff je in Abhängigkeit von der Konzentration der gelösten Substanz bei 20° C gemessen. Eine während der Versuche erschienene Arbeit von Cabrera und Fahlenbrach<sup>4)</sup> gab Veranlassung, die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität verschiedener Konzentrationsstufen von NaCl- und KJ-Lösungen zu messen.

Zur Messung wurde die Quinckesche Steighöhenmethode in der von Auer<sup>5)</sup> angegebenen verbesserten Form angewandt: die

---

1) Dissertation, angenommen von der phil. Fak., II. Sektion, München am 15. Juni 1935.

2) Insbesondere: K. Ikenmeyer, Ann. d. Phys. [5] 1. S. 169. 1929; K. Kido, Science reports of Tohoku imp. university, 1. Serie, 21. S. 149. 1932; P. Weiss, Journ. de Phys. et le Radium, 7. Serie, 1. S. 185. 1930; R. Hocart, Compt. rend. 188. S. 1151. 1929.

3) K. Reicheneder, Ann. d. Phys. [5] 3. S. 58. 1929; G. Joos, Ztschr. f. Phys. 19. S. 347. 1923; 32. S. 835. 1925.

4) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, Ztschr. f. Phys. 89. S. 166. 1934.

5) H. Auer, Ann. d. Phys. [5] 18. S. 593. 1933.

magnetische Verschiebung der Meßflüssigkeit im Felde wird durch eine Vertikalverlagerung des feldfreien Meniskus kompensiert, was durch eine Drehung des ganzen Rohrsystems um eine möglichst nahe am Feldmeniskus gelegene horizontale Achse erreicht wird. Hinsichtlich der Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit der gemessenen Werte ist diese von Auer entwickelte Apparatur sämtlichen früheren ähnlichen Anordnungen überlegen. Der Mittelwert von je zehn Wassersteighöhen blieb im Laufe mehrerer Jahre konstant auf wenige Hundertstel Prozent. Das verwendete Wasser wurde nach dem bei Auer angegebenen Verfahren dreimal destilliert und hatte eine spezifische Leitfähigkeit von rund  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ .

Sämtliche Salze wurden von der Firma Riedel-De Haën bezogen. Die Chloride waren Garantiescheinfabrikate, die Bromide und Jodide D.A.B.-Präparate. Bei  $\text{LiBr}$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{CaJ}_2$  wurden zum Vergleich auch dieselben Präparate von Schering-Kahlbaum gemessen. Es war hierbei keine Änderung der Suszeptibilität zu finden.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  wurde von Schering-Kahlbaum bezogen.

#### I. Lösungssuszeptibilität als Funktion der Konzentration bei $20^\circ \text{C}$

Die Ermittlung des Gewichtsprozentgehaltes  $p$  an Salz in der Lösung erfolgte aus der Dichte mit Hilfe der Dichte-Konzentrations Tabellen in Critical Tables. Die Genauigkeit dieser Konzentrationsbestimmung liegt bei weniger als  $0,1\%$ . Meist wurde die Dichte vor der Messung bestimmt, nur bei den Halogenwasserstoffen vor und nach der Messung, um eine etwaige Dichteänderung durch den Einfüllvorgang festzustellen. Eine Änderung ergab sich jedoch nicht.

Jede der Konzentrationsstufen wurde für sich angesetzt<sup>1)</sup>. Dadurch wird vermieden, daß nicht homogen im ganzen Salz verteilte paramagnetische Verunreinigungen sich gleichmäßig auf sämtliche Proben verteilten und dadurch das Ergebnis fälschten. Schon  $10^{-2}\%$  von Ionen der Eisenreihe, bezogen auf die Zahl der diamagnetischen Ionen in der Lösung, können das  $\chi_{\text{Lösung}}$  um einige Zehntel-Prozent verändern. In der Tat zeigte sich, daß einige Meßpunkte in paramagnetischer Richtung abwichen (so bei  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{SrCl}_2$ ). Durch Aufnahme einer Temperaturabhängigkeitskurve sollte man eigentlich nach dem Curieschen Gesetz die Größe der paramagnetischen Verunreinigung ermitteln können; jedoch scheiterte eine solche Bestimmung an der zu kleinen Änderung der Lösungssuszeptibilität. Selbst wenn das  $\chi_{\text{Salz}}$  um  $3,5\%$  in paramagnetischer Richtung gefälscht wäre, ergäbe sich für die Änderung von  $\chi_{\text{Lösung}}$  nur  $0,1\%$  bei einer

1) Bei  $\text{KJ}$  wurde außerdem noch eine reine Verdünnungsreihe aufgenommen.



Temperaturänderung von 50°. Dazu kommt noch, daß die Temperaturabhängigkeit der Lösungssuszeptibilität (Teil IV) offenbar durch Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Ionen und Lösungsmittel so komplex ist, daß sie eine Auswertung in diesem Sinne nicht gestattet.

Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt und auf 20° C umgerechnet unter Annahme der Temperaturunabhängigkeit der Salzsuszeptibilität sowie normaler Temperaturabhängigkeit der Wassersuszeptibilität innerhalb der kleinen Temperaturbereiche nach der von Auer (a. a. O.) gefundenen Kurve und Gültigkeit des Wiedemannschen Additivitätsgesetzes. Bei dem geringen Betrag dieser Korrektur (max. 0,03%) (aber auch nur dann) ist diese Annahme sicher gestattet. Der Umrechnung der Steighöhen auf Massensuszeptibilität liegt der  $\chi_{H_2O}$ -Wert von Auer  $\chi_{H_2O} = -0,7218 \cdot 10^{-6}$  bei 20° C zugrunde. Gewähr für die Konstanz der Absolutempfindlichkeit der Apparatur gab die stets unveränderte Wassersteighöhe vor und nach jeder Lösungsreihe.

Fig. 1 und 2<sup>1)</sup> zeigen als Beispiel die für die Natriumsalze und Halogenwasserstoffe gefundenen Werte der Lösungssuszeptibilitäten bei 20° C: spezifische Suszeptibilität in Abhängigkeit vom Gewichtsprozentgehalt des Salzes in der Lösung. Die obere Grenze von  $p$  beträgt bei allen Salzen ungefähr 25%, nur bei KJ konnte bis zu  $p = 57\%$  gemessen werden, da hier infolge geringerer Zähigkeit und besserer Benetzung Unregelmäßigkeiten in der Meniskusbildung erst bei höherer Konzentration auftreten, als bei den Lösungen der übrigen Salze. Die Meßpunkte streuen jeweils mit einer maximalen Abweichung von ungefähr 0,2% um eine Gerade, die genau in den unveränderten  $\chi$ -Wert des Wassers einmündet. Diese Streuung ist dabei nur zum kleineren Teil durch Ungenauigkeit der Messung bedingt, im wesentlichen aber durch die oben erwähnte Inhomogenität der Salzverunreinigungen beim Neulösen jeder Konzentrationsstufe. Dies wird durch eine reine Verdünnungsreihe (KJ, Fig. 3) bewiesen; hier streuen die Punkte weniger als 0,1%, was der Meßgenauigkeit entspricht<sup>2)</sup>.

Die lineare Proportionalität der Suszeptibilität mit  $p$  bestätigt die Gültigkeit des Wiedemannschen Additivitätsgesetzes

$$100 \cdot \chi_{\text{Lösung}} = p \cdot \chi_{\text{Salz}} + (100 - p) \chi_{H_2O}.$$

1) Die Zahlen an den Meßpunkten geben die Reihenfolge der Messungen.

2) Die Werte in Tab. 1 von Cabrera und Fahlenbrach stimmen nicht ganz mit unseren Werten und zeigen nicht die strenge Proportionalität mit der Konzentration. Beides kann durch von Cabrera und Fahlenbrach nagegebene sekundäre Gründe erklärt werden.

Der geradlinige Verlauf der  $\chi$ -Werte vermag jedoch nicht, Aufschluß zu geben über systematische Einflüsse, die ihrerseits pro-

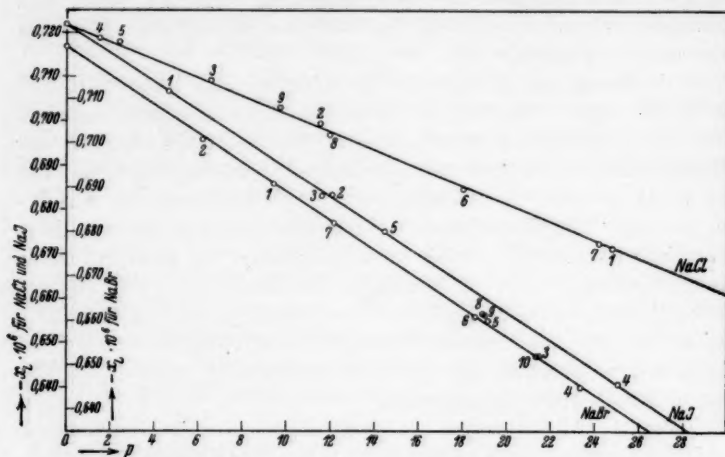


Fig. 1. Suszeptibilitäten von NaCl, NaBr, NaJ in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung (versetzte Ordinate für NaBr)

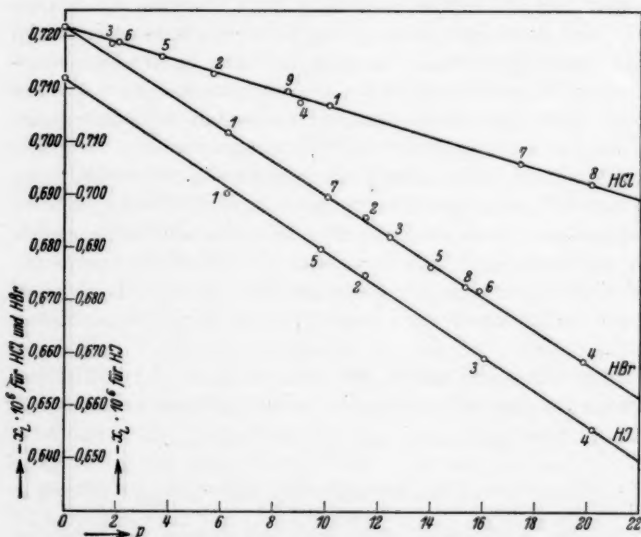


Fig. 2. Suszeptibilitäten von HCl, HBr, HJ in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung (versetzte Ordinate für HJ)

portional zur Konzentration der gelösten Ionen sind. Als solche kommen in Betracht: erstens eine Suszeptibilitätsänderung des

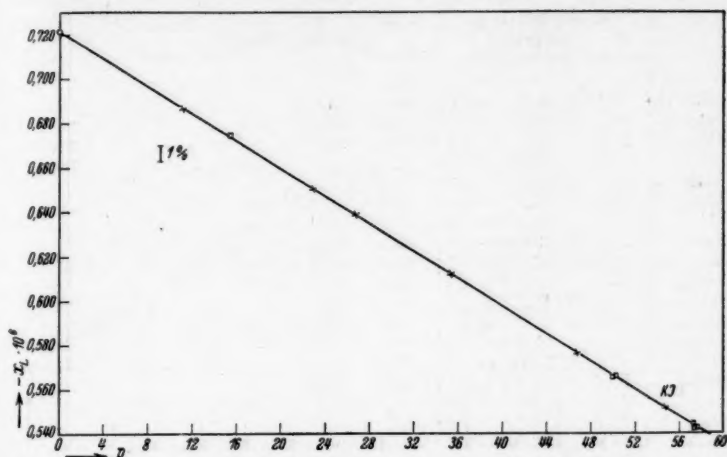


Fig. 3. Suszeptibilität von KJ in Abhängigkeit von der Konzentration bis  $p = 57\%$ ;  $\times$  Verdünnungsreihe;  $\square$  neu angesetzte Lösungen

Wassers durch das Salz, die bei der Berechnung der Suszeptibilität der freien Ionen in Betracht gezogen werden wird; zweitens eine gegenseitige Einwirkung der Ionen, die wir vernachlässigen wollen<sup>1)</sup>.

## II. Salzsuszeptibilität

Aus der Neigung der  $\chi, p$ -Geraden lassen sich wegen der nachgewiesenen Gültigkeit des Wiedemannschen Gesetzes die Massensuszeptibilitäten der gelösten Salze berechnen. Im folgenden interessiert stets die Molekularsuszeptibilität  $\chi_A$ , die aus der Massensuszeptibilität durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht hervorgeht. Die so berechneten Molekularsuszeptibilitäten sind in Tab. I mit den von anderen Autoren gefundenen Werten zusammengestellt. Die Genauigkeit der Suszeptibilitätswerte, die bei der Lösung etwa  $0,1\%$  ist, verringert sich durch die Umrechnung auf etwa  $\pm 1\%$ .

In Figg. 4 und 5 sind die Molekularsuszeptibilitäten der Salze in Abhängigkeit von der Summe der Kernladungszahlen der sie zu-

1) In festen Salzen liefert diese Polarisierung nach Hocart und Weiss (a. a. O.) eine Verminderung der diamagnetischen Suszeptibilität, entsprechend der Änderung der Molekularrefraktion nach K. Fajans u. G. Joos, Ztschr. f. Phys. 23. S. 1. 1924.

Tabelle 1  
Diamagnetische Molekularsuszeptibilitäten  $\chi_A \cdot 10^6$

	Veiel ge- messen	Veiel ausge- glichen	$\Delta\chi_A$ %	Iken- meyer	Kido	Hocart	Reichen- eder	Frivold, Sogn u. Flordal
LiCl	25,1	24,7	- 1,6	26,8	24,9	—	—	24,2
NaCl	30,3	30,3	0,0	30,0	29,6	30,8	—	30,4
KCl	39,2	39,2	0,0	36,2	35,8	39,6	—	39,4
LiBr	35,9	35,9	0,0	37,3	—	—	—	36,0
NaBr	40,7	41,5	+ 2,0	43,2	42,9	—	—	—
KBr	50,1	50,4	- 0,6	52,6	48,2	49,1	—	50,3
LiJ	52,7	53,7	+ 1,9	55,6	55,8	—	—	—
NaJ	59,6	59,3	- 0,5	60,4	60,6	—	—	—
KJ	68,0	68,2	+ 0,3	67,8	67,2	63,8	—	67,8
CaCl <sub>2</sub>	55,7	54,9	- 1,4	51,2	51,1	55,6	—	56,7
SrCl <sub>2</sub>	64,2	65,2	+ 1,6	61,6	61,1	—	—	65,3
BaCl <sub>2</sub>	75,8	78,2	+ 3,7	74,0	67,5	—	—	76,3
CaBr <sub>2</sub>	77,3	77,3	0,0	—	—	—	—	78,5
SrBr <sub>2</sub>	87,9	87,6	- 0,3	85,3	87,4	—	—	87,9
BaBr <sub>2</sub>	100,7	100,6	- 0,1	103,6	95,8	—	—	—
CaJ <sub>2</sub>	111,3	112,9	+ 1,4	—	—	—	—	—
SrJ <sub>2</sub>	123,2	123,2	0,0	131,1	—	—	—	—
BaJ <sub>2</sub>	137,8	136,2	- 1,5	—	—	—	—	—
HCl	20,9	—	—	—	21,9	22,0	21,9	—
HBr	32,5	—	—	—	34,6	—	32,5	—
HJ	50,2	—	—	—	53,5	—	50,2	—

Die Messungen von Frivold, Sogn und Flordal sind nach Abschluß der Arbeit erschienen, vgl. Anhang.

sammensetzenden Ionen aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß die  $\chi_A$ -Werte der Metallsalze der gleichen Halogene und ebenso der Halogensalze der gleichen Metalle stets einen Linienzug bilden, der bei den Natrium- bzw. Strontiumhalogeniden und entsprechend bei den Bromsalzen einen stumpfen Winkel einschließt. Da diese Tatsache sich ohne Ausnahme im ganzen sechsmal wiederholt, handelt es sich sicher nicht um eine Zufälligkeit.

Außer unseren Werten sind in Figg. 4 und 5 noch die der anderen Autoren eingetragen. Ikenmeyer (a. a. O.) hat seine gemessenen Suszeptibilitäten so korrigiert, daß sie im  $\chi_A$ , Z-Diagramm auf einer Geraden liegen, die der geringsten Abweichung seiner Meßwerte entspricht (in Figg. 4 und 5 gestrichelt). So versucht er den von Joos (a. a. O.) aufgestellten Hypothesen, daß die Molekularsuszeptibilitäten proportional den Summen der Kernladungszahlen der einzelnen Komponenten in diamagnetischer Richtung anwachsen sollen, gerecht zu werden. Es scheint uns zweifelhaft, ob eine derartige starke Korrektur (im Mittel 5%) statthaft ist, zumal da die Abweichungen von dieser Geraden bei den einzelnen Autoren fast durchweg nach derselben Richtung liegen. Bei unseren Mes-

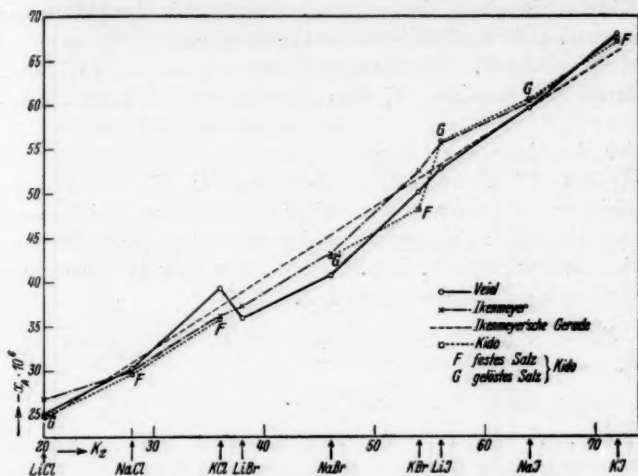


Fig. 4. Molekularsuszeptibilitäten der Alkalihalogenide in Abhängigkeit von der Kernladungszahl

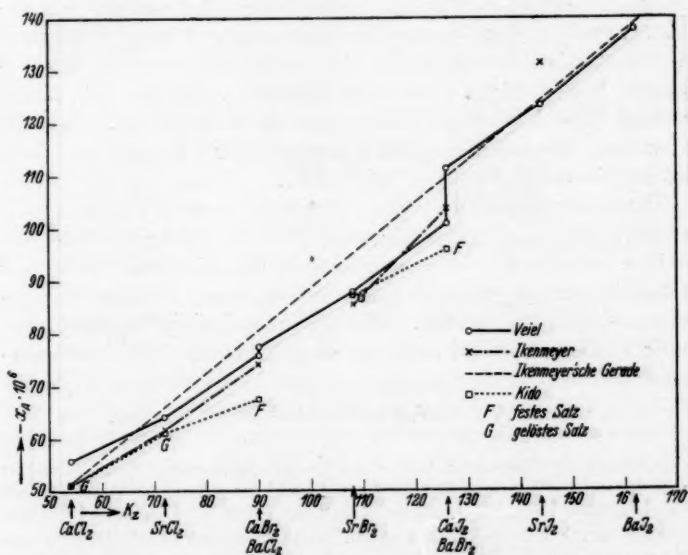


Fig. 5. Molekularsuszeptibilitäten der Erdalkalihalogenide in Abhängigkeit von der Kernladungszahl

sungen liegen sie ganz sicher so weit außerhalb der möglichen Fehlergrenzen, daß die einfache Jossische Proportionalitätsbeziehung nicht richtig sein kann. Die Suszeptibilitätswerte nach Kido (a. a. O.) sind teils an festen Salzen ( $F$ ), teils an wäßrigen Lösungen ( $G$ ) bestimmt.

Unter Annahme der Gültigkeit der Pascalschen Regel (Erweiterung des Wiedemannschen Gesetzes für die Bestandteile eines Moleküls) muß, wenn man von einer gegenseitigen Beeinflussung der Ionen absieht, zwischen den Suszeptibilitäten entsprechender Halogenide zweier Metalle, bzw. Metallsalze zweier Halogene, der gleiche Unterschied bestehen, also z. B.

$$(a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \chi_{A\text{KCl}} - \chi_{A\text{KBr}} = \chi_{A\text{NaCl}} - \chi_{A\text{NaBr}} = \frac{1}{2} (\chi_{A\text{SrCl}_2} - \chi_{A\text{SrBr}_2}) \\ \text{und} \\ \chi_{A\text{KCl}} - \chi_{A\text{NaCl}} = \chi_{A\text{KBr}} - \chi_{A\text{NaBr}}. \end{array} \right.$$

Zur Prüfung, wieweit diese Beziehungen durch unsere Werte bestätigt werden, wurde folgende Rechnung ausgeführt: Es wurden für sämtliche Salzwerte die dem Gleichungssystem (a) entsprechenden Unterschiede berechnet und gemittelt. Mit Hilfe dieser mittleren Unterschiede korrigierten wir die  $\chi_A$ -Werte so, daß die mittlere prozentuale Korrektur möglichst gering wurde. So ergaben sich die in Tab. 1, Spalte 3 eingetragenen „ausgeglichenen“ Werte mit (Spalte 4) den prozentualen Abweichungen der ausgeglichenen von den gemessenen Werten  $\Delta\chi_A$ . Aus dem Umstande, daß bei der Hälfte der Salze diese Korrektur die Fehlergrenze überschreitet, folgt, daß mit unseren Werten das *Additivitätsgesetz für die einzelnen Salze selbst nur in erster Näherung erfüllt ist*<sup>1)</sup>.

Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse dient Figg. 6 und 7. Hier sind, von  $\chi_{A\text{NaBr}}$  bzw.  $\chi_{A\text{SrBr}_2}$  ausgehend, die Suszeptibilitäten der einzelnen Salze in der Weise aufgetragen, daß die Unterschiede der Suszeptibilitäten, die sich in Tab. 2 finden, durch die ausgezogenen Strecken dargestellt werden. Die Additivätsbedingung wäre vollständig erfüllt, wenn die von den so gefundenen Linienzügen umgebenen Flächen Rechtecke wären. Zum Vergleich sind in Figg. 6 und 7 die von Ikenmeyer und Kido gefundenen Werte in der-

1) Durch die Korrektur sind die Abweichungen nur formal beseitigt; eine physikalische Deutung hierfür ist vielleicht verschiedener Reinheitsgrad der verwendeten Substanzen, denn dadurch, daß die verschiedenen Konzentrationsstufen für sich angesetzt wurden, konnte zwar der Einfluß inhomogen im Salz vorhandener paramagnetischer Verunreinigungen ausgeschaltet werden; über homogen vorhandene paramagnetische Verunreinigungen jedoch können wir nichts aussagen.



selben Weise aufgetragen, woraus deutlich wird, daß hier viel stärkere Abweichungen von dem Additivitätsgesetz bestehen als bei unseren Werten. Da von diesen Autoren einige Salze nicht gemessen worden sind, ist hier eine Kontrolle der Additivität nicht so lückenlos möglich wie bei uns.

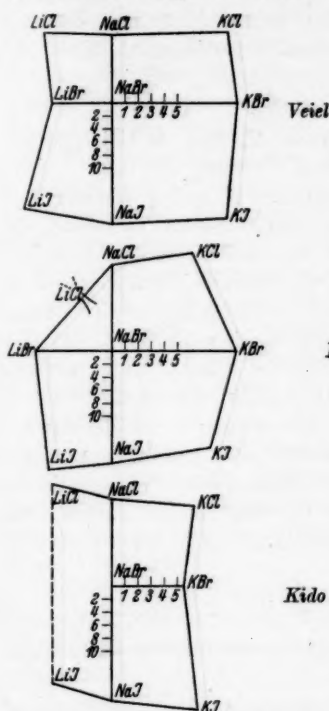


Fig. 6. Beträge der Unterschiede der Salzsuszeptibilitäten, von  $\chi_{A\text{NaBr}}$  ausgehend gezeichnet

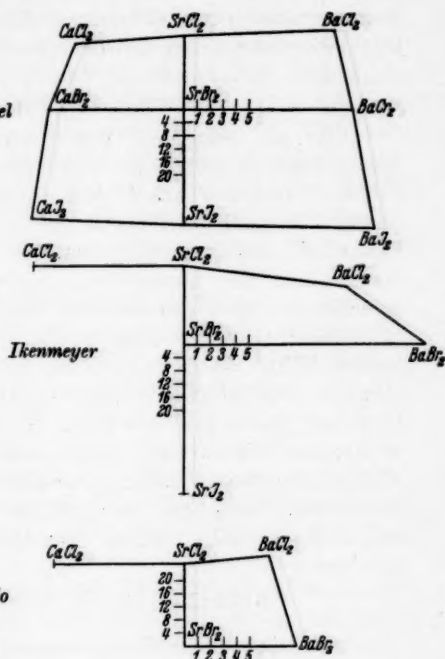


Fig. 7. Beträge der Unterschiede der Salzsuszeptibilitäten, von  $\chi_{A\text{SrBr}_2}$  ausgehend gezeichnet

Tabelle 2  
Unterschiede der Molekularsuszeptibilitäten  $-\Delta\chi_A \cdot 10^6$

	$\chi_{A\text{Br}} - \chi_{A\text{Cl}}$	$\chi_{A\text{I}} - \chi_{A\text{Br}}$		$\chi_{A\text{Na}} - \chi_{A\text{Li}}$	$\chi_{A\text{K}} - \chi_{A\text{Na}}$	$\chi_{A\text{Sr}} - \chi_{A\text{Ca}}$	$\chi_{A\text{Ba}} - \chi_{A\text{Sr}}$
Aus Li	10,8	16,8	Aus Cl	5,2	8,9	8,5	11,6
" Na	10,4	18,9	" Br	4,8	9,4	10,6	12,8
" K	10,9	17,9	" I	6,9	8,4	11,9	14,6
" Ca	10,8	17,0					
" Sr	11,85	17,65					
" Ba	12,45	18,55					

Wenn  $\chi_A$  proportional der Kernladungszahl wäre, so müßten alle vier „Rechtecke“ einer Figur einander gleich sein, da aufeinanderfolgende Alkalien bzw. Halogene sich in ihren Kernladungszahlen um gleichviel unterscheiden. Eine solche Gleichheit ist nun nirgends vorhanden. Es wiederholt sich also in dieser Darstellung, was auch im  $\chi_A$ , Z-Diagramm (Figg. 4 und 5) auffiel, daß die  $\chi_A$ -Werte systematisch von der linearen Proportionalität mit Z abweichen.

### III. Ionenssuszeptibilität

Für die Aufteilung der Salzsuszeptibilität in die Ionenssuszeptibilitäten gibt es zwei Verfahren.

Reicheneder (a. a. O.) und Kido (a. a. O.) gehen von der Annahme aus, daß dem  $H^+$ -Ion keine Suszeptibilität zukomme, da dieses keine Elektronenhülle hat. Die Suszeptibilitäten der Halogenionen sollen also identisch sein mit den Suszeptibilitäten der entsprechenden Halogenwasserstoffe. Es wird also eine etwaige Polarisation der Lösungsmittelmolekeln und damit eine Änderung der Suszeptibilität durch die starken Felder der Ionen nicht berücksichtigt. Nun ist aber gerade beim  $H^+$ -Ion ein beträchtlicher Effekt in dieser Richtung zu erwarten. Die Berechnung der Änderung der Molekularrefraktion des Wassers, bewirkt durch gelöste Ionen (nach Fajans und Joos, a. a. O.), wurde von Weiss auf den Diamagnetismus übertragen. Nach Pauling<sup>1)</sup> gilt für ein wasserstoffähnliches Atom (ein Bahnelektron), dessen Kernladungszahl alle Werte von Z durchläuft:

$$\text{Molekularrefraktion } R = \frac{A}{Z^4} \text{ und } \chi = \frac{B}{Z^2}$$

A und B sind durch die Elektronen und ihre Bahnquantenzahlen bestimmt.

Hieraus berechnet sich für die Änderung bei einer „Deformation“

$$\frac{\Delta R}{R} = 2 \frac{\Delta \chi_A}{\chi_A},$$

d. h. die Änderung der Suszeptibilität eines Wassermoleküls durch ein gelöstes Ion wird gerade halb so groß sein wie die Molekularrefraktion. Da  $R_{H_2O} = 3,76$  und  $\chi_{AH_2O} = -13,0 \cdot 10^{-6}$  ist, ergibt sich  $-10^6 \cdot \Delta \chi_A = 1,73 \Delta R$ ; die  $\Delta R$ -Werte sind von Fajans und Joos für die hier untersuchten Ionen tabellarisch zusammengestellt. — Für das  $H^+$ -Ion ist  $\Delta R = -0,62$ . Hieraus ergibt sich ein  $\Delta \chi_A = +1,1 \cdot 10^{-6}$ , also eine scheinbare paramagnetische Suszeptibilität des  $H^+$ -Ions, die in Wirklichkeit wohl eine Änderung

1) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. 114. S. 181. 1927.

der Wassersuszeptibilität durch die Polarisierung des Moleküls ist. Wenn wir die so erhaltenen Korrekturen bei der Reichenederschen Annahme berücksichtigen, können wir auf einwandfreiem Wege zu den Ionenssuszeptibilitäten kommen.

Eine andere Art der Aufteilung der Salzsuszeptibilität ist von Joos (a. a. O.) angegeben und z. B. von Ikenmeyer benutzt worden. Bei Ionen, die im periodischen System neben demselben Edelgas stehen, die also denselben Bau der Elektronenhülle aufweisen, nehmen die Lineardimensionen der Elektronenbahnen mit  $1/Z$ , die diamagnetischen Suszeptibilitäten also mit  $1/Z^2$  ab. Es sind nun nach Joos noch sogenannte Abschirmungszahlen einzuführen, die berücksichtigen sollen, daß für die Elektronen der äußersten Schale die Wirkung der Kernladung durch die weiter innen befindlichen Elektronen abgeschwächt ist. Bei Ikenmeyer sind diese Abschirmungszahlen vernachlässigt.

Für die Berechnung der Ionenssuszeptibilitäten sind wir von den ausgeglichenen Suszeptibilitäten ausgegangen, da es ohne die eingeführte Korrektur unmöglich ist, einheitliche Ionenssuszeptibilitäten zu erhalten. — Es wurde das Joossche Verfahren angewandt. Als Ausgangspunkt für die Aufteilung benutzen wir den  $\chi_A$ -Wert von KCl; denn das  $K^+$ - und das  $Cl^-$ -Ion kann nach Fajans und Joos das Wasser nicht mehr merklich beeinflussen. So ergibt sich, ohne Beachtung der Abschirmungszahlen, als Molekularsuszeptibilität für das  $Cl^-$ -Ion  $-21,8 \cdot 10^{-6}$ , für das  $Br^-$ -Ion  $-33,0 \cdot 10^{-6}$ , für das  $J^-$ -Ion  $-50,8 \cdot 10^{-6}$ .

Die Prüfung, wie weit die mit beiden Aufteilungsarten erhaltenen Ergebnisse übereinstimmen, läßt sich in folgender Weise mit Hilfe unserer Messungen der Halogenwasserstoffsäuren ausführen: Die „Suszeptibilität des  $H^+$ -Ions“ ergibt sich aus der Gleichung:

$$\chi_{AHX} - \chi_{AX} = \chi_{AH^+},$$

worin X ein Halogen bedeutet. Wenn also das so ermittelte  $\chi_{AH^+}$  dem von Weiss ohne magnetische Messung berechneten (vgl. oben) gleich ist, so sind die nach beiden Verfahren erhaltenen Ionenssuszeptibilitäten identisch. — Die Messungen an den Halogenwasserstoffen HCl, HBr, HJ bei verschiedenen Konzentrationsstufen bis zu  $p = 20$  ergaben die Molekularsuszeptibilitäten für HCl  $-20,9 \cdot 10^{-6}$ , für HBr  $-32,5 \cdot 10^{-6}$ , für HJ  $-50,2 \cdot 10^{-6}$ . Unter Benutzung unserer Ionenssuszeptibilitätswerte ergeben sich demnach folgende  $\chi_{AH^+}$ -Werte:  $+0,9 \cdot 10^{-6}$  (aus HCl),  $+0,5 \cdot 10^{-6}$  (aus HBr) und  $+0,6 \cdot 10^{-6}$  (aus HJ); also im Mittel  $+0,7 \cdot 10^{-6}$  in hinreichender Übereinstimmung (Weisscher theoretischer

Wert  $\chi_{AH^+} = +1,1 \cdot 10^{-6}$ . Daher haben wir von der Einführung von Abschirmungszahlen bei der Berechnung der anderen Ionensuseptibilitäten abgesehen.

Die ausgehend von  $\chi_{ACl^-}$  und  $\chi_{AK^+}$  aus den korrigierten Molekularsuseptibilitäten berechneten Ionensuseptibilitäten sind in Tab. 3 zusammengestellt. In Fig. 8 sind die  $\chi_A$ -Werte in Abhängigkeit von den Kernladungszahlen aufgetragen. Hier finden wir natürlich

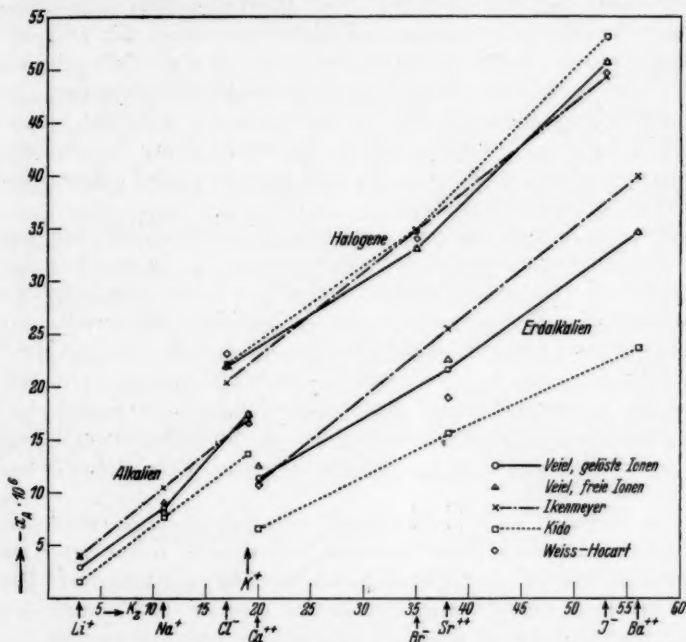


Fig. 8. Ionensuseptibilitäten in Abhängigkeit von der Kernladungszahl

denselben stumpfen Winkel der einzelnen Linienzüge wieder, wie bei den Molekularsuseptibilitäten (Figg. 4 und 5). Auffallend ist die starke Abweichung der von Kido gefundenen Werte von Ikenmeyers und unseren Ionensuseptibilitäten bei den Erdalkalien. Die paramagnetische Richtung dieser Abweichung spricht vielleicht für paramagnetische Verunreinigung in seinen Salzen.

Um die Suseptibilitäten der freien Ionen zu finden, müssen wir noch die scheinbare Suseptibilitätsänderung durch Beeinflussung der Wassermolekeln berücksichtigen. Diese wurde analog wie für das  $H^+$ -Ion (vgl. oben) aus den  $\Delta R$ -Werten von Fajans und Joos

Tabelle 3

Ionenssuszeptibilitäten  $- \chi_A \cdot 10^6$  für gelöste Ionen

	Veiel	Ikenmeyer	Kido
$\text{Li}^+$	2,9	4,0	1,6
$\text{Na}^+$	8,5	10,4	7,6
$\text{K}^+$	17,4	16,9	13,6
$\text{Ca}^{++}$	11,3	11,0	6,5
$\text{Sr}^{++}$	21,6	25,4	15,6
$\text{Ba}^{++}$	34,6	39,9	23,6
$\text{Cl}^-$	21,8	20,4	22,1
$\text{Br}^-$	35,0	34,8	34,7
$\text{J}^-$	50,8	49,25	53,2

Tabelle 4

Suszeptibilitätsänderung durch Beeinflussung der Wassermolekeln

	$\Delta \chi_{\text{A}_2\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^6$		$\Delta \chi_{\text{A}_2\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^6$		$\Delta \chi_{\text{A}_2\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^6$
$\text{Li}^+$	0,9	$\text{Ca}^{++}$	1,1	$\text{Cl}^-$	0,0
$\text{Na}^+$	0,5	$\text{Sr}^{++}$	0,9	$\text{Br}^-$	0,0
$\text{K}^+$	0,0	$\text{Ba}^{++}$	0,0	$\text{J}^-$	0,0

Tabelle 5

Ionenssuszeptibilitäten  $- \chi_A \cdot 10^6$  für freie Ionen

	Veiel	Weiss (Hocart)		Veiel	Weiss (Hocart)
$\text{Li}^+$	3,8 (3,9)	—	$\text{Ba}^{++}$	34,6 (34,8)	—
$\text{Na}^+$	9,0 (9,1)	8,2	$\text{Cl}^-$	21,8 (21,7)	23,1
$\text{K}^+$	17,4 (17,4)	16,5	$\text{Br}^-$	33,0 (32,9)	33,9
$\text{Ca}^{++}$	12,4 (12,6)	10,6	$\text{J}^-$	50,8 (50,6)	49,5
$\text{Sr}^{++}$	22,5 (22,7)	18,9			

berechnet, und ist aus Tab. 4 zu ermitteln<sup>1)</sup>. Die so erhaltenen Suszeptibilitäten der freien Ionen sind in Tab. 5 zusammengestellt und in Fig. 8 eingezeichnet.

Um zu prüfen, wie zwingend die Art unserer Aufteilung ist, wurden die Korrekturwerte der Tab. 4 außerdem nicht erst wie hier am Schluß der Rechnung eingeführt, sondern bereits in die  $\chi_A$ -Werte für die Salze aufgenommen. Hierauf wurden diese Werte in gleicher Weise wie oben so ausgeglichen, daß sie das Wiedemannsche Gesetz für die einzelnen Salze selbst erfüllen. Aus diesen ausgeglichenen Werten ergeben sich die in Tab. 5 in Klammern an-

1) Dieser Polarisisationseffekt nimmt mit der Ionengröße in ähnlicher Weise wie die Solvatationszahlen ab.

geführten Suszeptibilitäten für freie Ionen, die sich nur um ein bis zwei Einheiten der Dezimale von den anderen unterscheiden, was noch innerhalb der Genauigkeitsgrenze liegt.

#### IV. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von Natriumchlorid- und Kaliumjodidlösungen

Eine Arbeit von Cabrera und Fahlenbrach (a. a. O.) befaßt sich mit der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von KJ-Lösungen verschiedener Konzentrationsstufen. Anomalitäten der  $\chi, T$ -Kurven werden als Depolymerisations- und Hydratationseffekte

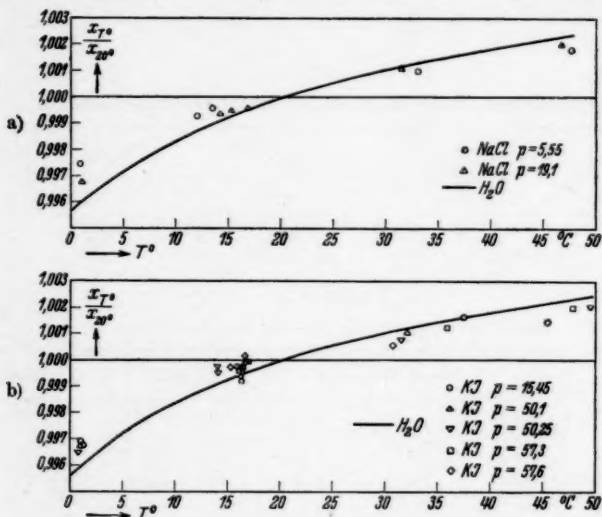


Fig. 9. Abhängigkeit von  $\chi_{\text{Lösung}}$  für NaCl und KJ-Lösungen von der Temperatur. Jeder Punkt entspricht dem Mittel aus 30 Steighöhenwerten

erklärt, die sich nach Ansicht der Verff. getrennt behandeln lassen. Tammann<sup>1)</sup> versucht, die Suszeptibilitätsänderung durch eine Betrachtung über den Polymerisationsgrad des Wassers zu erklären. Die hier erhaltenen Ergebnisse sollten nun durch Messungen an unserer Apparatur einer Prüfung unterzogen werden. Es gelangten zwei Konzentrationsstufen von NaCl-, sowie fünf von KJ-Lösungen zur Untersuchung. In Fig. 9a und b sind die Meßwerte als Funktion der Temperatur eingetragen. Die Temperaturkurven der Lösungen zeigen nur eine geringe Verflachung gegen die Temperatur-

1) G. Tammann, Ztschr. f. Phys. 91. S. 410. 1934.



kurve des reinen Wassers (Auer, a. a. O.), und zwar für sämtliche Konzentrationen und in gleicher Weise für NaCl und KJ-Lösungen<sup>1)</sup>. Um nun eine Möglichkeit der Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten, das von dem Ergebnis obiger Autoren stark abweicht, zu finden, lassen sich die folgenden drei Überlegungen anstellen:

1. Wenn man annimmt, daß das Wasser in der Lösung dieselbe Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität aufweist wie in reinem Zustande, muß gefordert werden, daß die Suszeptibilität des gelösten Salzes einer ganz ähnlichen Temperaturkurve folgt, wie sie für das reine Wasser gilt.

2. Ist der Temperaturkoeffizient der Wassersuszeptibilität in der Lösung geringer als der der Suszeptibilität des reinen Wassers, so folgt eine noch stärkere Temperaturabhängigkeit der Salzsuszeptibilität.

3. Eine andere naheliegende Annahme ist die, daß die Salzsuszeptibilität, unabhängig von der Temperatur, einen konstanten Wert hat. Dann muß sich jedoch die Wassersuszeptibilität erhöhen. Wie man sich diese Änderung vorstellen kann, zeigt folgende Betrachtung: Im reinen Wasser stehen höher und nieder polymerisierte Komplexe in einem Gleichgewicht. Bei niedriger Temperatur sollen beide Komplexarten dieselbe Suszeptibilität haben, während die Temperaturabhängigkeit der Wassersuszeptibilität vor allem durch die nieder polymerisierten Komplexe, die ihrerseits eine temperaturabhängige Suszeptibilität aufweisen sollen, bedingt ist. In der Lösung haben wir nun im Verhältnis mehr niedere Komplexe als im reinen Wasser. Also ändert sich  $\chi_{H_2O}$  jetzt stärker mit der Temperatur<sup>2)</sup>.

Während also bisher die Änderung der Eigenschaften des Wassers durch Konzentrationsänderung der Komplexe erklärt wurde, die selbst temperaturunabhängig angenommen wurden, nimmt man

1) Nach der Anschauung von Cabrera und Fahlenbrach wäre für die Konzentrationsstufen von 50–57% ein annähernd horizontaler Verlauf der  $\chi, T$ -Kurven in unserem Temperaturbereich zu erwarten. Durch unsere Ergebnisse wird diese Forderung jedoch nicht bestätigt.

2) Die Verknüpfung der Tammannschen Vorstellung mit derjenigen, die Bernal und Fowler (Chemical Physics 1. S. 515. 1933) angegeben haben, ergäbe demnach die Betrachtung des Gleichgewichts von Wasser verschiedener Struktur (Tridymit bei niedriger, Quarzstruktur bei höherer Temperatur). Es müßte dann angenommen werden, daß im wesentlichen die Quarzstruktur für die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität verantwortlich sein soll, während die Suszeptibilität des bei niedriger Temperatur in reinem Zustand überwiegend vorhandenen Wassers von Tridymitstruktur temperaturunabhängig gedacht werden muß.

hier (zuerst Tammann, a. a. O.) auch bei Einzelkomplexen Temperaturabhängigkeit an. Damit kann man zwar größere Änderungen erklären, ist aber der Gefahr einer Willkür stärker ausgesetzt.

Es scheint uns die unter 3. angeführte Annahme die wahrscheinlichste zu sein, weil die Temperaturänderung hier nicht unmittelbar am Diamagnetismus des Salzes, sondern auf dem Umwege über Strukturänderung des Wassers wirksam ist.

#### Zusammenfassung

Die Arbeit enthält:

1. Messungen der Suszeptibilität von Alkali- und Erdalkalihalogeniden und Halogenwasserstoffsäuren in wäßriger Lösung als Funktion der Konzentration.

2. Berechnungen der Suszeptibilitäten der Ionen in der Lösung und der freien Ionen unter kritischer Betrachtung der Auswertungsmethoden.

3. Messungen über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit von KJ-Lösungen.

Herrn Prof. Dr. W. Gerlach bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets förderndes Interesse zu großem Danke verpflichtet. Herrn Dr. H. Auer danke ich für viele wertvolle Besprechungen und Ratschläge.

München, Physikalisches Institut der Universität, August 1935.

---

#### Nachschrift

Nach Abschluß dieser Arbeit erschienen zwei Untersuchungen im August-Annalenheft, Bd. 23. S. 413 und 425 von O. E. Frivold und H. Sogn, sowie M. Flordal und O. E. Frivold, in denen Messungen einiger wäßriger Lösungen der Salze mitgeteilt werden, die auch in unserer Arbeit gemessen wurden; die Ergebnisse sind in die letzte Vertikalreihe der Tab. 2 eingefügt worden; sie sind auf einen um 0,26 % niedrigeren  $H_2O$ -Wert bezogen ( $0,7199$  statt  $0,7218 \cdot 10^{-6}$ ). Im allgemeinen besteht Übereinstimmung mit unseren Werten innerhalb der Meßgenauigkeit, die bei unseren Messungen größer ist (vgl. die folgende Fig. 10: Kreise, unsere Messungen; Dreiecke, Messungen der oben genannten Autoren. Zum besseren Vergleich wurden die Dreieckswerte der Autoren auf den von uns benutzten — von Auer absolut gemessenen —  $H_2O$ -Wert bezogen.) Auch

gehen unsere Messungen meist bis zu höheren Konzentrationen. Ferner halten wir die Konzentrationsbestimmung aus den Dichte-

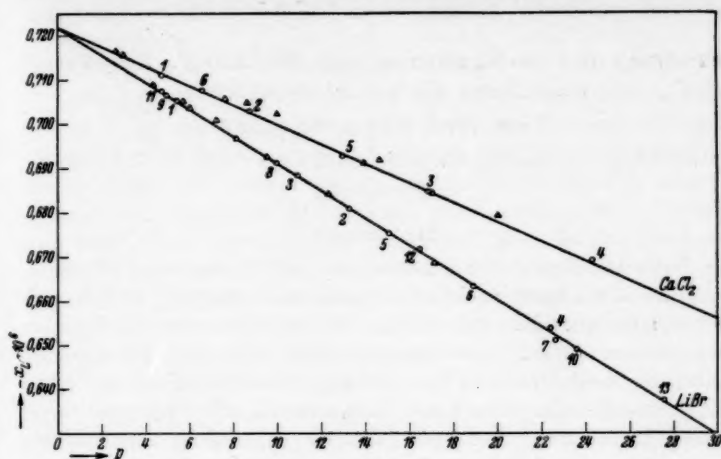


Fig. 10

messungen für sicherer als die aus der Einwaage. — Übereinstimmung besteht auch im Urteil über die nicht-strenge Gültigkeit des Additivitätsgesetzes.

München, 2. September 1935.

(Eingegangen 4. September 1935)

## **Erregung der K-Strahlung von Stickstoff, Sauerstoff und Neon durch Alphateilchen**

**Von Wolfgang Riezler**

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock)

(Mit 3 Figuren)

### **Einleitung**

Beim Durchgang von Alphateilchen durch Materie wird regelmäßig auch die charakteristische Röntgenstrahlung der betreffenden Atome angeregt. Diese Strahlung ist zunächst von Chadwick<sup>1)</sup> nachgewiesen worden. Besonders eingehende Untersuchungen stammen von Bothe und Fränz<sup>2)</sup>; sie benutzten zum Nachweis der erregten Röntgenstrahlung als erste einen Spitzenzähler. Ihre Untersuchungen erstrecken sich über eine große Reihe von Elementen zwischen Magnesium ( $Z = 12$ ) und Gold ( $Z = 79$ ). Bei den meisten Elementen wurde die integrale Anregungsfunktion gemessen, d. h. die von einer dicken Materieschicht ausgehende Strahlung. Daraus konnten sie dann unter Berücksichtigung entsprechender Korrekturen für die Absorption im Material selbst die differentielle Anregungsfunktion berechnen. Bei Aluminium gelang es, auch diese differentielle Anregungskurve direkt zu messen.

Bei schweren Elementen zeigte sich eine beschleunigte Zunahme der Anregung mit wachsender Reichweite der Alphateilchen. Bei Aluminium wurde festgestellt, daß die Anregungskurve zunächst auch beschleunigt ansteigt, dann aber einen Wendepunkt hat und mit weiter zunehmender Einfallsgeschwindigkeit der Alphateilchen wieder flacher wird.

Die Verf. schließen daraus, daß die Anregungskurven für die K-Strahlung bei allen Elementen analog der Braggschen Ionisierungskurve für Alphateilchen in Luft verlaufen, also für kleine Geschwindigkeiten steil ansteigen, ein Maximum erreichen, und dann wieder langsam abfallen. Jedoch liegen für alle untersuchten Elemente die Maxima bei erheblich höheren Einfallsenergien, als sie der Messung zugänglich sind.

Es ist nun zu erwarten, daß man bei Elementen, die noch wesentlich leichter sind als Aluminium, diese Maxima erreichen,

1) J. Chadwick, Phil. Mag. **25**. S. 193. 1913.

2) W. Bothe u. H. Fränz, Ztschr. f. Phys. **52**. S. 466. 1929.

oder ihnen doch wenigstens sehr nahe kommen kann. Es erschien daher lohnend, in der vorliegenden Arbeit die Anregung der K-Strahlung von Neon, Sauerstoff und Stickstoff durch Poloniumalphateilchen zu untersuchen.

#### Versuchsanordnung

Die Apparatur war die gleiche, mit der in einer früheren Arbeit die Streuung von Alphateilchen an verschiedenen Gasen untersucht worden war<sup>1)</sup>. Zur Beobachtung gelangte die Strahlung, welche in einem ringförmigen, durch Blenden abgegrenzten Gasraum angeregt wurde. Die Weglänge der Alphateilchen durch diesen Gasraum war 9 mm. Die angewandten Gasdrucke waren bei Stickstoff und Sauerstoff 80 mm, bei Neon 160 mm. Der wirksame Gasraum entsprach also jedesmal einer Schichtdicke von etwa 1 mm Luftäquivalent. Es war daher möglich, ohne weitere Korrektion die differentielle Anregungskurve aufzunehmen.

Der Spitzenzähler war bei diesen Versuchen mit Argon gefüllt, dem etwa 20% Luft zugesetzt waren. Die Verschlussfolie des Zählers war ein Glimmerblättchen von etwa 1 mm Luftäquivalent, das auf der Innenseite ganz schwach versilbert war. Es ist nicht anzunehmen, daß diese Silberschicht, welche eben sichtbar war, für die Absorption eine wesentliche Rolle spielte.

Die früheren Versuche hatten gezeigt, daß auch ein mit Wasserstoff gefüllter Zähler für die sehr weiche K-Strahlung der hier untersuchten Elemente schon eine merkliche Empfindlichkeit hat. Für eine härtere Quantenstrahlung ist ein Wasserstoffzähler ja nach Bothe und Fränz unempfindlich<sup>2)</sup>. Unter analogen Bedingungen war das Verhältnis der Empfindlichkeit des Wasserstoffzählers zu der des Argonzählers für die Stickstoffstrahlung (31,8 ÅE) 1:5, für die Sauerstoffstrahlung (23,8 ÅE) 1:7 und für die Neonstrahlung (14,5 ÅE) 1:25. Die starke Änderung des Verhältnisses in diesem Gebiet dürfte wohl im wesentlichen darauf zurückzuführen sein, daß die Empfindlichkeit des Wasserstoffzählers mit zunehmender Quantenenergie sehr rasch abnimmt, da die härteren Strahlungen durch den Wasserstoff nur noch äußerst schwach absorbiert werden.

Zum Nachweis, daß es sich bei der beobachteten Strahlung wirklich um die K-Strahlung der betreffenden Elemente handelt, wurde die Schwächung der Strahlung durch Goldfolien gemessen. Die Messung kann allerdings keinen großen Anspruch auf Genauigkeit erheben; einmal, weil die Strahlung unter etwas verschiedenen Winkeln durch die Absorptionsfolie ging, und dann, weil die äußerst

1) W. Riezler, Ann. d. Phys. [5] **23**, S. 198. 1935.

2) W. Bothe u. H. Fränz, Ztschr. f. Phys. **49**, S. 9. 1928.

dünnen zur Verwendung kommenden Goldfolien nicht mehr besonders homogen waren.

Es ergaben sich folgende Schwächungskoeffizienten: für die Stickstoffstrahlung  $\frac{\mu}{\rho} = 7500$ , für die Sauerstoffstrahlung  $\frac{\mu}{\rho} = 8000$  und für die Neonstrahlung  $\frac{\mu}{\rho} = 4500$ . Als Vergleichswert kann der Schwächungskoeffizient der Kohlenstoffstrahlung durch Gold dienen, den Dersheim und Schein<sup>1)</sup> zu 12500 gefunden haben. Es kann demnach nicht zweifelhaft sein, daß es sich bei der beobachteten Strahlung um die K-Strahlung der betreffenden Elemente handelt.

Natürlich wurden vom Zähler neben den gesuchten sekundären Röntgenstrahlen auch die gestreuten Alphateilchen und eventuelle Atomtrümmer mit registriert. Die Zahl dieser korpuskularen Teilchen war in allen Fällen wesentlich kleiner als die der gezählten Quanten; sie ist durch frühere Messungen des Verf. genau für die betreffende Anordnung bekannt, so daß man sie ohne wesentliche Vergrößerung des Fehlers von den registrierten Zählerausschlägen abziehen konnte. Sie machte im ungünstigsten Fall ein Drittel der gemessenen Teilchenzahl aus, meistens noch viel weniger.

Für jeden einzelnen Meßpunkt wurden ungefähr 1000 Zählerausschläge registriert.

#### Ergebnisse

Das Meßergebnis für Stickstoff ist in Fig. 1 dargestellt. Die Anregungsfunktion  $i(R)$  — Intensität der Röntgenstrahlung als Funktion der Reichweite der einfallenden Alphateilchen — zeigt für kleine Reichweiten noch einen schwachen Anstieg und wird dann nahezu konstant. Es hat den Anschein, daß wir es hier mit einem sehr flachen Maximum zu tun haben.

In Fig. 2 sehen wir das Meßergebnis für Sauerstoff. Hier ist der Anstieg von  $i(R)$  für Reichweiten bis zu 20 mm noch recht steil, über 20 mm wird die Kurve wesentlich flacher, steigt aber immer

Tabelle

Reichweite der Alphateilchen in mm	Gezählte K-Quanten aus		
	Stickstoff $p = 80$ mm	Sauerstoff $p = 80$ mm	Neon $p = 160$ mm
13	10,8	10,9	49,0
17	12,2	14,2	59,2
21	11,7	17,9	69,7
25	13,0	17,1	77,6
28	11,9	18,7	78,9
31,5	12,9	17,9	81,0
35	13,0	19,9	81,9

1) E. Dersheim u. M. Schein, Phys. Rev. **37**. S. 1238. 1931.



noch etwas weiter. Es scheint, daß das Maximum bei 35 mm Einfallreichweite nahezu erreicht wird.

Bei der Neonkurve reicht der gemessene Bereich nicht mehr ganz bis an das Maximum heran, wie Fig. 3 zeigt. Jedoch wird die Kurve für große Einfallreichweiten schon ziemlich flach. Be-

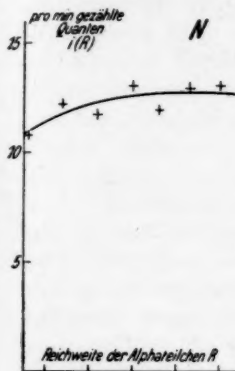


Fig. 1. K-Strahlung von Stickstoff

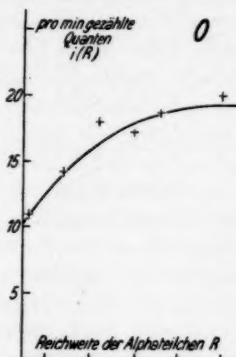


Fig. 2. K-Strahlung von Sauerstoff

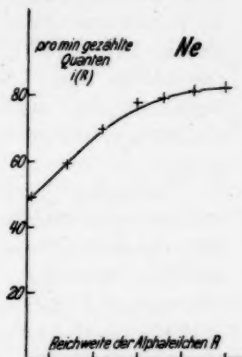


Fig. 3. K-Strahlung von Neon

merkenswert ist, daß der Anstieg zunächst fast geradlinig erfolgt. Dies deutet darauf hin, daß der für kleinere Reichweiten zu erwartende Wendepunkt der Kurve  $i(R)$  nahe dem Anfang der Meßreihe liegt, also etwa bei 13 mm Einfallreichweite.

Vergleichen wir die gewonnenen Resultate mit denen, die Bothe und Fränz für die Anregung der K-Strahlung aus schweren Elementen gewonnen haben, so finden wir einen durchaus systematischen Gang in den Anregungsfunktionen. Die Ansicht der genannten Verff. ist zweifellos richtig, daß die Anregungskurven für die K-Strahlung der einzelnen Elemente ganz analog der Bragg'schen Kurve für die gesamte Ionisation durch Alphateilchen verlaufen. Man ist auf den ersten Blick vielleicht etwas erstaunt, daß die beobachteten Maxima so außerordentlich flach sind, wie z. B. das für Stickstoff in Fig. 1 dargestellte, während die Bragg'sche Kurve ein sehr scharfes Maximum zeigt. Dies ist aber nur eine Folge des Maßstabes, da wir ja als Abszisse die Reichweite der Alphateilchen auftragen, also eine Funktion, die der dritten Potenz der Geschwindigkeit proportional ist. Dadurch wird natürlich alles, was großer Geschwindigkeit entspricht, sehr auseinandergezogen und erscheint dadurch flacher. Tragen wir statt der Reichweite die Ge-

schwindigkeit der Alphateilchen auf, so sind die Breiten der Maxima in beiden Fällen von durchaus vergleichbarer Größenordnung. Das Maximum verlagert sich mit zunehmender Anregungsspannung der betreffenden Strahlung immer mehr zu großen Reichweiten hin.

Es wäre noch interessant, Aussagen über die absolute Intensität der Anregung der betreffenden Strahlung zu machen. Dies ist jedoch auf Grund der vorliegenden Versuche nicht möglich. Die Tabelle zeigt die gezählte Quantenzahl pro Minute für eine Präparatstärke von 1 Millicurie Radiumäquivalent. Hiernach ist die registrierte Zahl der  $K$ -Quanten aus Stickstoff am kleinsten, aus Neon am größten, also gerade umgekehrt, wie man erwarten müßte; denn die energiereichste Strahlung wird natürlich am schwersten anregbar sein.

Es gehen jedoch zwei Effekte ein, die einen Schluß auf die absolute Ausbeute ganz illusorisch machen würden. Erstens wird die auftretende Strahlung schon in dem Gas selbst, das sich zwischen Streuraum und Zähler befindet, erheblich geschwächt. Hierbei wird die weichste Strahlung besonders stark absorbiert. Andererseits ist es sehr wahrscheinlich, daß für die in Frage kommenden sehr weichen Strahlungen die Empfindlichkeit des Zählers schon stark von der Wellenlänge abhängig ist. Die beiden Effekte sind selbst größenordnungsweise nur schwer erfaßbar. Eine Eichung durch eine Ionisationskammer ist wegen der geringen Intensität der Strahlung nicht möglich. Man muß also auf eine Aussage über die absolute Anregungswahrscheinlichkeit der  $K$ -Strahlung aus den untersuchten Elementen zunächst verzichten.

#### Zusammenfassung

Es wird die Anregungsfunktion für die  $K$ -Strahlung von Stickstoff, Sauerstoff und Neon durch Alphateilchen in Abhängigkeit von der Reichweite der anregenden Teilchen untersucht in einem Reichweitenbereich von 13–35 mm Luftäquivalent. Dabei zeigt sich, daß die Kurven analog der Bragg'schen Kurve für die Gesamtionisation durch Alphateilchen in Luft verlaufen, was mit früheren Untersuchungen von Bothe und Fränz in Einklang steht. Für Stickstoff erreicht die Anregungskurve bei ungefähr 30 mm Reichweite ein flaches Maximum. Das Maximum für Sauerstoff liegt etwa bei 35 mm Reichweite. Die Neonkurve erreicht in dem gemessenen Bereich das Maximum noch nicht; sie deutet aber darauf hin, daß die Anregungsfunktion  $i(R)$  bei einer Alphastrahlreichweite von 13 mm einen Wendepunkt hat.

Rostock, im Juni 1935.

(Eingegangen 6. Oktober 1935)

## **Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen**

**Von R. Becker und W. Döring**

(Mit 8 Figuren)

### **Einleitung und Übersicht**

Die „Keimbildung in übersättigten Gebilden“ (z. B. die Nebelbildung in übersättigtem Wasserdampf) wurde erstmalig von Volmer und Weber<sup>1)</sup> einer quantitativen Behandlung zugänglich gemacht. Zu jeder Übersättigung gehört eine bestimmte kritische Tröpfchengröße der neuen Phase von der Art, daß der Dampf nur gegenüber solchen Tröpfchen übersättigt ist, welche größer sind als das kritische Tröpfchen. Gegenüber kleineren Tröpfchen ist der Dampf dagegen untersättigt. Zur Nebelbildung ist es also erforderlich, daß zunächst einmal durch eine typische Schwankungserscheinung „Keime“, d. h. Tröpfchen von eben jener kritischen Größe entstehen. Die Häufigkeit solcher Vorgänge ist nach dem Zusammenhang zwischen Entropie

und Wahrscheinlichkeit proportional zu  $e^{-\frac{A_{\text{krit}}}{kT}}$ , wenn man mit  $A_{\text{krit}}$  die zur reversiblen Erzeugung eines solchen Tröpfchens erforderliche Arbeit bezeichnet. Die Volmersche Berechnung ist im folgenden § 1 kurz wiedergegeben. Die dabei noch unbestimmt bleibende Proportionalitätskonstante  $K$  [in unserer Gl. (5)] wurde für den Fall der Tröpfchenbildung durch eine kinetische Betrachtung von Farkas<sup>2)</sup> berechnet, deren Ergebnis wir (in § 2) unter Verwendung einer durchsichtigeren Rechenmethode vollauf bestätigen können. Der Nachteil der Rechnungen von Farkas, sowie der im Anschluß daran durchgeführten Betrachtungen von Stranski und Kaischew<sup>3)</sup> liegt darin, daß diese Autoren die elementaren Gleichungen des kinetischen Ansatzes, deren jede sich auf Verdampfen und Kondensieren eines

1) M. Volmer u. A. Weber, Ztschr. f. phys. Chem. **119**. S. 277. 1926  
M. Volmer, Ztschr. f. Elektrochem. **35**. S. 555. 1929.

2) L. Farkas, Ztschr. f. phys. Chem. **125**. S. 236. 1927.

3) R. Kaischew u. I. N. Stranski, Ztschr. f. phys. Chem. B. **26**. S. 317. 1934; I. N. Stranski u. R. Kaischew, Phys. Ztschr. **26**. S. 393. 1935.

einzelnen Moleküls bezieht, zunächst in eine Differentialgleichung verwandeln, bei deren Integration dann neue und hinsichtlich ihrer Bedeutung nicht immer durchsichtige Konstanten auftreten. Der Übergang zur Differentialgleichung ist nun einerseits bedenklich, weil die dabei auftretenden Funktionen der Molekülzahl  $n$  zunächst nur für ganzzahlige Werte von  $n$  definiert sind und sich beim Übergang von  $n$  auf  $n + 1$  häufig so stark ändern, daß der Differentialquotient seine Bedeutung verliert. Durch Außerachtlassen dieser Gefahr erhalten z. B. Kaischew und Stranski ein von Farkas abweichendes, nicht korrektes Resultat. Andererseits ist aber, wie aus unserem § 2 hervorgeht, der Übergang zur Differentialgleichung vollkommen entbehrlich; man erhält aus den algebraischen Gleichungen für die Einzelprozesse durch einen einfachen, rein algebraischen Eliminationsprozeß sogleich das gesuchte Ergebnis. Dieses Verfahren ist kürzer und Irrtümern viel weniger ausgesetzt als dasjenige von Farkas. Zudem wird das Auftreten von unbestimmten Integrationskonstanten vollkommen vermieden. So bleibt z. B. in der Endformel von Farkas immer noch eine von ihm selbst als unbestimmt bezeichnete Konstante stehen, während ihr in Wirklichkeit ein genau angebbarer Wert zukommt, der mit den Messungen von Volmer und Flood in bester Übereinstimmung ist.

Die drei nächsten Paragraphen sind der Entstehung von kristallinen Keimen gewidmet. Für diese gilt die allgemeine thermodynamische Betrachtung des § 1 natürlich in gleicher Weise wie für Tröpfchen<sup>1)</sup>. Eine kinetische Berechnung der thermodynamisch unbestimmten Größe  $K$  für Kristalle wurde erstmalig von Kaischew und Stranski<sup>2)</sup> unternommen. Diese wichtige Untersuchung bildete für uns den Anstoß zu der vorliegenden Arbeit. Hinsichtlich des stark idealisierten Kristallmodells schließen wir uns an das von Kossel wie auch von Stranski mehrfach benutzte Bild vom einfach kubischen Gitter an, welches aus lauter würfelförmigen Bausteinen besteht, die

1) Die entgegengesetzte Meinung von Kossel (Ann. d. Phys. [5] 21. S. 457. 1934) entspringt einer mißverständlichen Auffassung vom Wesen thermodynamischer Überlegungen, welche sich niemals auf einzelne Moleküle beziehen, sondern auf solche Mittelwerte, die bei technisch prinzipiell durchführbaren Versuchen zur Beobachtung gelangen. Daher können z. B. die Ablösearbeiten der einzelnen Moleküle einer Netzebene beliebig hin- und herspringen; bei der Verdampfung der ganzen Netzebene geht trotzdem nur die mittlere Ablösearbeit als Verdampfungswärme in die Bilanz des thermodynamischen Prozesses ein.

2) R. Kaischew u. I. N. Stranski, a. a. O., ferner Ztschr. f. phys. Chem. (A) 170. S. 295. 1934.

nur mit ihren sechs nächsten Nachbarn in energetischer Wechselwirkung stehen. Unsere Ergebnisse sind jedoch von dieser speziellen Modellvorstellung weitgehend unabhängig. Die Durchführung der kinetischen Betrachtung führt bei uns ebenso wie auch bei Stranski und Kaischew zu einer Bestätigung der Volmerschen Formel. Darüber hinaus gelingt es uns, auch in diesem Fall den Absolutwert von  $K$  zu ermitteln.

Unser algebraisches Verfahren zur Elimination der nicht unmittelbar interessierenden Zwischenzustände gestattet eine instruktive und zur Diskussion zweckmäßige Abbildung des zu untersuchenden Keimbildungsvorganges auf den Durchgang eines elektrischen Stromes durch ein Drahtnetz bei gegebenen elektrischen Potentialdifferenzen an den Enden des Netzes und gegebenen Ohmschen Widerständen der einzelnen, das Drahtnetz bildenden Drahtstücke<sup>1)</sup>.

Die ganze Diskussion des Systems algebraischer Gleichungen ist dann gleichbedeutend mit einer Untersuchung der Leitungseigenschaften dieses Drahtnetzes. Durch dieses Verfahren gelingt in §§ 4 und 5 eine verhältnismäßig einfache und übersichtliche Berechnung der Keimbildungshäufigkeit für Flächen- wie auch für räumliche Keime.

Als Beispiel für die Anwendung der erhaltenen Resultate erörtern wir in § 6 die Erklärung und Gültigkeitsgrenzen der Ostwaldschen Stufenregel. Schließlich (§ 7) weisen wir noch auf die merkwürdige und recht allgemeine Tatsache hin, daß bei unserer elektrischen Abbildung des Wachstumsvorganges die Widerstände aller Einzeldrähte, welche von einem bestimmten Zustand in der

Wachstumsrichtung ausgehen, exakt durch  $\text{const} \cdot e^{+\frac{A}{kT}}$  gegeben sind, wenn  $A$  das thermodynamische Potential eben dieses Zustandes gegenüber dem Ausgangszustand (z. B. dem Dampf) bedeutet. Die kinetische Interpretation der Volmerschen Formel (5) läuft dann darauf hinaus, zu zeigen, daß für den Gesamtwiderstand des Drahtnetzes nur diejenigen Drahtstücke entscheidend sind, welche in der Gegend des dem kritischen Tröpfchen bzw. Kriställchen zugeordneten Punktes liegen.

1) Auf die Möglichkeit einer solchen Abbildung wurden wir zuerst durch eine mündliche Bemerkung von Herrn R. Landschoff aufmerksam gemacht. Eine andere, in mancher Hinsicht noch instruktivere Abbildung ist diejenige auf einen Diffusionsvorgang. (Vgl. Volmer, Ztschr. f. Elektrochem. 35. S. 555. 1929.) Für die Zwecke einer quantitativen Behandlung dürfte jedoch unser elektrisches Bild dem Diffusionsbild überlegen sein, insbesondere, wenn man vom Tröpfchen zum Kristall übergeht.

## § 9. Die Thermodynamik der Keimbildung

Bedeutet  $n$  die Zahl der in einem Tröpfchen enthaltenen Moleküle,  $F$  seine Oberfläche und  $\sigma$  seine Oberflächenspannung, so besteht zwischen seinem Dampfdruck  $p_n$  und demjenigen einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche ( $p_\infty$ ) der Zusammenhang

$$(1) \quad dn k T \ln \frac{p_n}{p_\infty} = \sigma dF.$$

Dabei ist  $dn$  der zur Oberflächenvergrößerung  $dF$  gehörige Zuwachs der Molekülzahl. Mit dem Radius  $r_n$  des Tröpfchens wird bei Kugelgestalt

$$n = \frac{4\pi}{3} r_n^3 \frac{\rho}{m} \quad \text{und} \quad F = 4\pi r_n^2, \quad \bullet$$

also

$$(2) \quad \ln \frac{p_n}{p_\infty} = \frac{2\sigma m}{k T \rho} \frac{1}{r_n}.$$

$r_n$  heißt der zu dem Druck  $p_n$  gehörige kritische Tröpfchenradius. Bei gegebenem Druck werden Tröpfchen mit kleinerem Radius verdampfen, solche mit einem größeren dagegen anwachsen. Ein Tröpfchen, welches gemäß (2) mit einem gegebenen Druck gerade im Gleichgewicht ist, werden wir weiterhin auch als das zu dem betreffenden Druck gehörige kritische Tröpfchen oder als Keim bezeichnen. Eine Kondensation des übersättigten Dampfes kann daher nur dann erfolgen, wenn zunächst durch eine mit Entropieabnahme verknüpfte Schwankungserscheinung ein Keim entsteht.

Nach dem Boltzmannschen Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit ist die Wahrscheinlichkeit für das Auf-

treten eines solchen Tröpfchens proportional zu  $e^{-\frac{S}{k}}$ , wo  $S$  die mit der Bildung des Tröpfchens vom Radius  $r_n$  aus einem Dampf von Druck  $p_n$  verbundene Entropieabnahme bedeutet, und zwar bei konstantem Volumen und konstanter Energie. Wenn die im Dampfraum enthaltene Molekülzahl ungeheuer groß ist gegenüber  $n$ , so ist diese Entropieabnahme gleich dem  $1/T$ -fachen der Arbeit  $A$ , die man aufwenden muß, um isotherm und reversibel im Innern des Dampfes ein solches Tröpfchen zu erzeugen. Diese Arbeit läßt sich z. B. nach Volmer durch folgenden Prozeß ermitteln:

1. Entnahme von  $n$  Molekülen aus dem Dampfraum.
2. Expansion von  $p_n$  auf  $p_\infty$ .
3. Kondensation auf einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche.
4. Bildung des Tröpfchens aus der Flüssigkeit.

Die Summe dieser vier Arbeiten muß die gesuchte Größe  $A$  ergeben. Die Arbeiten zu 1. und 3. kompensieren sich gegenseitig.



Es bleibt also

$$A = -nkT \ln \frac{p^*}{p_\infty} + \sigma F.$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (1) wird daher

$$(3) \quad A = \sigma F \left( 1 - \frac{n}{F} \frac{dF}{dn} \right).$$

Da nun  $F = \text{const} \cdot n^{2/3}$ , so ist  $\frac{n}{F} \frac{dF}{dn} = \frac{2}{3}$ , also

$$(4) \quad A = \frac{1}{3} F \sigma.$$

Für die Zahl der pro Sekunde entstehenden Nebeltröpfchen, die wir im folgenden stets mit  $J$  bezeichnen, erwarten wir also

$$(5) \quad J = K \cdot e^{-\frac{\sigma F_n}{3kT}},$$

wo  $F_n$  die Oberfläche des zum gegebenen Druck  $p$  gehörigen kritischen Tröpfchens bedeutet. Der Faktor  $K$  bleibt in der thermodynamischen Betrachtung noch unbestimmt und kann erst durch eine kinetische Überlegung gefunden werden, wie sie für Tröpfchen erstmalig von Farkas durchgeführt wurde. Der im folgenden gewählte Weg zur Berechnung von  $K$  ist in methodischer Hinsicht übersichtlicher. Darüber hinaus soll im folgenden auch die Entstehung von Kristallkeimen behandelt werden, für welche die obige Formel (5) natürlich ebenfalls Geltung haben muß. Es wird sich dabei ergeben, daß der Faktor  $K$  für Flüssigkeitskeime und Kristallkeime von gleicher Größenordnung und größenordnungsmäßig durch die gaskinetische Stoßzahl gegeben ist.

In bezug auf den Differentialquotienten  $dF/dn$  in (3) und (1) ist noch zu bemerken, daß  $dF/dn$  der *mittlere* Zuwachs an Oberfläche beim Anbau eines Moleküls ist. Denn in der thermodynamischen Gl. (1) muß  $dn$  immer noch eine Vielzahl von Molekülen umfassen. Für Einzelmoleküle ist diese Gleichung zunächst nicht anwendbar. Wenn man diese Mittelung des Oberflächenzuwachses pro Molekül über eine größere Anzahl von Molekülen *nicht* vornimmt, so kommt man mit Kossel<sup>1)</sup> zu der merkwürdigen Konsequenz, daß der Begriff Dampfdruck bei Kristallen seinen einfachen Sinn verliert. Denn bei Kristallen ist ja der Oberflächenzuwachs beim Anbau eines Moleküls meist Null, dafür aber hin und wieder sehr groß.

1) W. Kossel, Ann. d. Phys. [5] 21. S. 457. 1934.

## § 2. Flüssigkeitskeime

Wir betrachten den folgenden quasistationären Kondensationsvorgang. In einem sehr großen Gefäß werde der Dampfdruck  $p$  durch Zufuhr von Einzelmolekülen dauernd konstant erhalten. Es werden dann fortgesetzt Tröpfchen entstehen, welche ohne äußeren Eingriff unbegrenzt anwachsen würden. Um dies zu verhindern, soll stets jedes Tröpfchen, sobald es eine bestimmte Anzahl  $s$  von Molekülen erreicht hat, aus dem Gefäß entfernt und gezählt werden. Hinsichtlich der Zahl  $s$  setzen wir nur fest, daß sie größer als die kritische Zahl  $n$  sein soll. Die Zahl der unter diesen Bedingungen sekundlich gezählten Tröpfchen nennen wir Keimbildungshäufigkeit<sup>1)</sup>. Bei diesem Vorgehen wird sich innerhalb des Gefäßes eine stationäre Verteilung von Tröpfchen verschiedener Größe einstellen, die wir näher zu betrachten haben.  $Z_\nu$  sei die Anzahl derjenigen Tröpfchen, welche gerade  $\nu$  Moleküle enthalten. In unserem Gefäß ist also speziell  $Z_1$  die durch Zufuhr konstant gehaltene Zahl der freien Dampfmoeküle, während  $Z_\nu$  durch unser Vorgehen auf Null gehalten wird.  $J$  sei die Zahl der sekundlich gezählten Tröpfchen; wir können  $J$  als einen stationären Strom betrachten, welcher durch alle  $Z$  hindurchfließt.

Es sei nun:

$q_\nu dt$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß von einem  $\text{cm}^2$  der Oberfläche eines Tröpfchens der Molekülzahl  $\nu$  in der Zeit  $dt$  ein Molekül wegfliegt,

$a_0 dt$  dagegen die Wahrscheinlichkeit dafür, daß aus dem Dampfraum auf einer Oberfläche von  $1 \text{ cm}^2$  ein Molekül kondensiert,

$F_\nu$  die Oberfläche eines Tröpfchens mit  $\nu$  Molekülen und  $Z'_\nu = Z_\nu F_\nu$  die gesamte Oberfläche aller Tröpfchen mit  $\nu$  Molekülen<sup>2)</sup>.

Dann gilt für unseren Strom

$$J = a_0 Z'_{\nu-1} - q_\nu Z'_\nu \quad \text{für alle } \nu.$$

Wir bezeichnen noch

$$(6) \quad \beta_\nu = \frac{a_0}{q_\nu}$$

1) Diese in der Literatur übliche prägnante Ausdrucksweise ist insofern etwas irreführend, als die Zahl der sekundlich wirklich gebildeten Keime gerade doppelt so groß ist. Denn für jeden Keim besteht eine gerade 50%ige Wahrscheinlichkeit, weiter zu wachsen oder zu verdampfen.

2) Unglücklicherweise sind die Bezeichnungen  $Z'_\nu$  und  $Z_\nu$  in der Arbeit von Stranski und Kaischew, (a. a. O.), gegenüber der Arbeit von Farkas vertauscht. Wir haben uns an die Bezeichnung von Farkas angeschlossen.



Dabei entsteht die Größe  $\Phi_i$  aus den entsprechenden  $Z'$ -Werten durch Division mit dem Produkt aller derjenigen  $\beta$ -Werte, welche beim sukzessiven Aufbau des durch den Index  $i$  gekennzeichneten Tröpfchens aus einzelnen Molekülen auftreten. (Bei dieser Ausdrucksweise haben wir die Gleichungen noch durch den gemeinsamen Faktor  $\beta_2 \cdot \beta_3 \dots \beta_n$  dividiert.) Die Schreibweise (9) unseres Gleichungssystems besagt nun: Der Strom  $J$  fließt von dem Punkte  $i$  nach dem Punkte  $i+1$  unter Wirkung der Spannungsdifferenz  $\Phi_i - \Phi_{i+1}$  und unter Überwindung des Ohmschen Widerstandes  $R_i$ . Denken wir uns also eine Serienschaltung von Widerständen  $R_1, R_2$  usw., so können wir den ganzen Keimbildungsstrom  $J$  auffassen als einen Strom, welcher durch eine gegebene Potentialdifferenz durch diese Kette hindurchgetrieben wird:

$$J(R_v + R_{v+1} + \dots + R_{i+1}) = \Phi_v - \Phi_{i+1}.$$

Nun ist  $\Phi_1$  direkt gleich  $Z_1'$  und  $\Phi_n$  gleich Null. Unsere ganze Aufgabe besteht also darin, die einzelnen Teilwiderstände zu addieren. Nun beachten wir, daß die einzelnen  $\beta_v$ -Werte in solcher Weise anwachsen, daß  $\beta_n$  gerade gleich 1 ist, während die vorhergehenden alle kleiner und die nachfolgenden alle größer als 1 sind. Die Teilwiderstände bestehen also bis zum Wert  $R_n$  aus einem Produkt von lauter Zahlen, welche größer als 1 sind; bei einem Weitergehen über  $R_n$  hinaus treten dann immer Faktoren hinzu, welche kleiner als 1 sind. Infolgedessen haben die  $R_i$ -Werte, aufgetragen als Funktion von  $i$ , ein ausgeprägtes Maximum bei  $i = n$ . Wegen der Bedeutung (8) der Größen  $\beta$  lautet der exakte Ausdruck für einen Teilwiderstand  $R_i$

$$R_i = \frac{1}{a_0} e^{\alpha \left( \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + \dots + \frac{1}{r_i} - \frac{i-1}{r_n} \right)}.$$

Die hier im Exponenten auftretende Summe der reziproken Radien ersetzen wir durch ein Integral über die Größe

$$(10) \quad x_v = \frac{r_v}{r_n} = \left( \frac{v}{n} \right)^{1/3}.$$

Die Integrationsvariable  $x$  bedeutet also das Verhältnis eines hervorgehobenen Tröpfchenradius zum kritischen Radius. Durch Auflösen von (10) nach  $v$  folgt:

$$v = (n x_v)^3; \quad dv = 3 n x^2 dx$$

und daher

$$\left( \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + \dots + \frac{1}{r_i} \right) \cong \frac{1}{r_n} \int_{v=1}^i \frac{dv}{x_v} = \frac{3n}{r_n} \int_{x_1}^{x_i} x dx = \frac{3}{2} \frac{n}{r_n} (x_i^2 - x_1^2).$$

Außerdem wird

$$i - 1 = n(x_i^3 - x_1^3).$$

Bezeichnen wir zur Abkürzung noch

$$A' = \frac{\alpha n}{2 r_n} = \frac{\sigma F_n}{3 k T},$$

so resultiert für den Teilwiderstand  $R_i$  der Ausdruck:

$$(11) \quad R_i = \frac{1}{a_0} e^{A' \{ (3x_i^3 - 2x_i^3) - (3x_1^3 - 2x_1^3) \}}.$$

Die Summation über die Teilwiderstände ersetzen wir nun ebenfalls durch eine Integration und erhalten

$$\int_1^{\infty} R_i dv = 3n \int_{x_1}^{\infty} R(x) x^2 dx = \frac{3n}{a_0} e^{-A' (3x_1^3 - 2x_1^3)} \int_{x_1}^{\infty} e^{A' (3x^3 - 2x^3)} x^2 dx.$$

Der Integrand besitzt für  $x = 1$  ein sehr steiles Maximum von der Größe  $e^{A'}$ . Wir setzen daher  $x = 1 + \xi$ , also  $3x^3 - 2x^3 = 1 - 3\xi^2 - 2\xi^3$  und erhalten damit für das Integral

$$e^{A'} \int_0^{\infty} e^{-A' (3\xi^2 + 2\xi^3)} (1 + \xi)^2 d\xi. \quad \frac{1}{2} e^{A'}$$

Den Verlauf des Integranden zeigt Fig. 1. Nun ist die Zahl  $A'$  in den praktisch interessierenden Fällen, wie wir nachher sehen werden, ziemlich groß, etwa gleich 20 bis 50. Wir können daher ohne wesentlichen Fehler das obige Integral ersetzen durch

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-3A'\xi^2} d\xi.$$

Damit ergibt sich für den Gesamtwiderstand (wenn wir im Exponenten noch  $3x_1^3 - 2x_1^3$  neben 1 vernachlässigen):

$$(12) \quad R = \frac{3n}{a_0} \sqrt{\frac{\pi}{3A'}} e^{A'}.$$

Die in dem thermodynamisch gewonnenen Ausdruck für die Keimbildungshäufigkeit unbestimmt gebliebene Konstante  $K$  ist damit

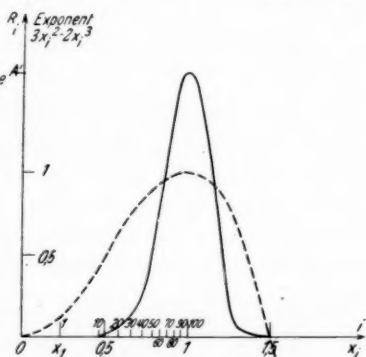


Fig. 1. Die Abhängigkeit des Widerstandes  $R_i$  vom relativen Tröpfchenradius  $x_i$ .  
(Für den Fall  $A' = 10$  und  $n = 100$ )  
---: Verlauf des Exponenten  $3x_i^3 - 2x_i^3$

bestimmt. Wir erhalten als Schlußergebnis

$$(13) \quad J = \frac{a_0 Z_1'}{n} \sqrt{\frac{A'}{3\pi}} e^{-A'}; \quad A' = \frac{\sigma F_n}{3kT}.$$

Gegen unsere Berechnung könnte man einwenden, daß wir die Formel (1) bis herunter zu Tröpfchen von nur zwei oder drei Molekülen verwendet haben, bei denen doch der Begriff der Oberflächenspannung vollkommen sinnlos wird. Wenn man aber die in Fig. 1 gegebene Kurve für die Teilwiderstände betrachtet, so wird klar, daß der resultierende Gesamtwiderstand ausschließlich durch die Teilwiderstände in der Umgebung von  $\nu = n$  bestimmt wird. Es ist also praktisch belanglos, ob man die Teilwiderstände am Anfang der Kette etwa um einen Faktor 100 zu groß oder zu klein wählt. Gl. (13) ist exakt identisch mit dem von Farkas<sup>1)</sup> gefundenen Ausdruck, wenn man berücksichtigt, daß die Konstante  $C$  bei ihm auf Grund ihrer Einführung (S. 239) die Bedeutung  $Z_1'$  hat. Da Farkas nicht bemerkte, daß die Extrapolation seiner Formel auf Tröpfchen von nur 2 oder 3 Molekülen durchaus unbedenklich ist, hat er die Bedeutung dieser Konstanten nicht erkannt.

Dagegen scheint uns die Rechnung von Kaischew und Stranski<sup>2)</sup> nicht völlig einwandfrei zu sein. Sie ersetzen  $Z'_{-1} - Z'_1$  durch  $\frac{dZ'_1}{d\nu}$ . Für die folgende Rechnung ist das belanglos, da nie über diesen Differentialquotienten integriert wird. Es verschleiert nur die Bedeutung ihrer Konstanten  $C$ , die einfach  $-Z_1'$  ist. Sie benutzen aber, im Gegensatz zu Farkas, auch für große  $\nu$  die Rechenmethode, erst zu logarithmieren und dann den Differenzenquotienten durch den Differentialquotienten zu ersetzen. In dem Gebiet, wo  $\frac{dZ'_1}{d\nu}$  sehr klein ist, ist das sicher nicht zulässig, weil sich dort der Logarithmus sehr stark ändert bei nur kleinen Änderungen in  $\frac{dZ'_1}{d\nu}$ .

Wir wollen die erhaltene Formel für  $J$  mit den Messungen von Volmer und Flood über die Nebelbildung bei der adiabatischen Expansion von Wasserdampf vergleichen.  $Z_1'$  ist nach Voraussetzung gleich der Gesamtoberfläche der freien Moleküle.  $a_0 Z_1'$  bedeutet also die doppelte Gesamtzahl der gaskinetischen Zusammenstöße, welche sekundlich zwischen den  $Z_1$  Dampfmolekülen erfolgt.

1) L. Farkas, Ztschr. f. phys. Chem. **125**. S. 236. 1926.

2) R. Kaischew u. I. N. Stranski, Ztschr. f. phys. Chem. (B) **26**. S. 317. 1934.



Aus der freien Weglänge  $l$  und der mittleren Molekulargeschwindigkeit  $v$  folgt also für diese Stoßzahl pro  $\text{cm}^3$  des Dampfes

$$a_0 Z_1' = N \frac{v}{l}.$$

Da  $l$  umgekehrt proportional der Konzentration  $N$  ist, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} a_0 Z_1' &= N^2 \frac{v}{l_0 N_0}, \\ &= L \sqrt{\frac{8}{\pi R}} \frac{T_0}{p_0 l_0} \frac{1}{\sqrt{M}} \cdot \frac{p^2}{T \sqrt{T}} \\ &= 5 \cdot 10^{22} \cdot \frac{1}{l_0 \sqrt{M}} \cdot \frac{p^2}{T \sqrt{T}}. \end{aligned}$$

$N$ : Zahl der Dampfmoleküle pro  $\text{cm}^3$ ;

$L$ : Loschmidtsche Zahl;

$p$ : Dampfdruck in mm Hg;

$l_0$ : Freie Weglänge bei  $0^\circ \text{C}$  und Normaldruck.

Für die Anzahl der Moleküle im kritischen Tröpfchen erhalten wir

$$\begin{aligned} n &= \frac{4\pi}{3} r_*^3 \frac{\rho}{M} L \\ &= \frac{4\pi}{3} \left( \frac{2\sigma M}{\rho R T} \frac{1}{x} \right)^3 \frac{\rho}{M} L, \end{aligned}$$

wobei  $\ln \frac{p}{p_\infty} = x$  gesetzt ist.

Speziell ergibt sich für Wasser [ $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ ;  $\sigma = 75 \text{ dyn/cm}$ ]

$$n = 240 \left( \frac{T_0}{T} \right)^3 \cdot \frac{1}{x^3}.$$

$n$  beträgt bei den erreichbaren Übersättigungen [ $x \approx 1,5$ ] also ungefähr 100 Moleküle.

Setzt man noch für  $A'$  ein

$$A' = \frac{1}{3} \frac{\sigma F_n}{k T} = \frac{4\pi}{3} \frac{L \sigma}{R T} \left( \frac{2\sigma M}{\rho R T} \frac{1}{x} \right)^2,$$

so erhält man für  $J$  den Ausdruck:

$$(13a) \quad \ln J = 49 + \ln \frac{p_\infty^2 \rho}{l_0 M^{1/2} \sigma^{1/2}} + 2x + 2 \ln x - 17,7 \cdot \left( \frac{\sigma}{T} \right)^3 \left( \frac{M}{\rho} \right)^2 \cdot \frac{1}{x^2},$$

$p_\infty$  in mm Hg

Wir vergleichen dieses Ergebnis mit den Messungen von Volmer und Flood am Wasser für die Temperaturen  $T$  von  $260^\circ$  und  $275^\circ$ . Unter dem Logarithmus setzen wir für alle Messungen  $T = 270^\circ$ ,

$p_{\infty} = 4 \text{ mm Hg}$ ,  $I_0 = 10^{-5} \text{ cm}$ ,  $\sigma = 75 \text{ dyn/cm}$ . Dann wird

$$\ln J = 52,5 + 2x + 2 \ln x - 5,74 \cdot 10^3 \left( \frac{\sigma}{T} \right)^3 \cdot \frac{1}{x^3}.$$

Die sich hiernach ergebenden Kurven von  $\ln J$  in Abhängigkeit von  $x$  sind in Fig. 2 für die Temperaturen

$$T_1 = 275,2^\circ \text{ und } T_2 = 261,0^\circ$$

dargestellt. Nun besteht eine gewisse Unsicherheit darin, welchen Wert von  $J$  man als Kondensation bezeichnen soll. Wie die Figur zeigt, schneiden die Kurven die  $x$ -Achse so steil, daß es bei der

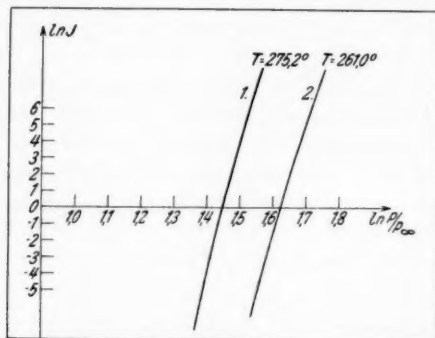


Fig. 2.  $\ln J$  als Funktion von  $x = \ln \frac{p}{p_{\infty}}$  für zwei Temperaturen, berechnet für Wasser nach Gl. (13a)

Bestimmung der kritischen Übersättigung fast nichts ausmacht, ob man schon  $J = 1$  ( $\ln J = 0$ ) oder erst  $J = 10$  ( $\ln J = 2,3$ ) als deutlichen Nebel anspricht. Wählt man etwa den Schnittpunkt der Kurven mit der Geraden  $\ln J = 1$ , so erhält man die folgenden Werte für die kritische Übersättigung, die wir mit den Messungen vergleichen können:

	$T$	$\sigma$ [dyn/cm]	$x$ berechnet	$\frac{p_a}{p_{\infty}}$	
				berechnet	gemessen
Kurve 1 ..	275,2	75,23	1,46	4,30	4,21
Kurve 2 ..	261,0	77,28	1,64	5,14	5,03

$A'$  ergibt sich zu 55 bis 56.

Bemerkenswert ist die Unempfindlichkeit der theoretisch errechneten Zahlen gegen Fehler in der Berechnung von  $a_0 Z_1'$ . Selbst ein

Faktor 10 an dieser Größe würde die Konstante 52,4 nur um 2, das Ergebnis daher praktisch gar nicht ändern.

Da in den Arbeiten von Volmer und Flood alle weiteren Messungen an anderen Substanzen mit diesen Messungen an Wasser verglichen worden sind und eine gute Bestätigung der Farkasschen Formel ergaben, so finden wir also, daß unsere Formel (13) das gesamte vorliegende Versuchsmaterial recht befriedigend wiedergibt.

### § 3. Die lineare Kette

Als Vorbereitung auf die Fragen des eigentlichen Kristallwachstums betrachten wir in diesem Paragraphen den folgenden Vorgang: Gegeben sei als Unterlage die Rechteckfläche  $ABCD$  eines einfach kubischen Kristalls. Auf dieser sei als Beginn einer neuen Fläche eine Schicht von den Kantenlängen  $z$  und  $l$  vorhanden und an dieser sei die  $(l+1)$ te Kette von der Länge  $z$  im Ausbau begriffen. Wir betrachten das Wachstum dieser neuen Kette. In der Fig. 3 ist das Stadium gekennzeichnet, in welchem von der  $(l+1)$ ten Kette gerade  $k=3$  Atome kondensiert sind. Die Keimbildungs-

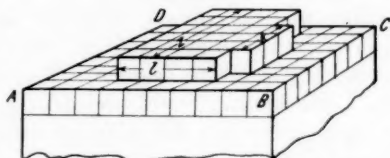


Fig. 3. Ein spezielles Wachstumsstadium des Kristalls

schwierigkeit kommt hier dadurch zum Ausdruck, daß bei der Anlage einer neuen Kette das erste und eventuell auch noch das zweite und dritte Atom weniger fest gebunden sind als die darauffolgenden, welche alle mit der gleichen Energie gebunden werden. (Wiederholbare Schritte nach Kossel, Bindung am „halben Kristall“ nach Stranski.) Bei nicht zu großer Übersättigung wird daher nach Ausbildung einer fertigen Kette eine erhebliche Zeit verstreichen, bis sich — als Anfang einer neuen Kette — ein wachstumsfähiger linearer Keim gebildet hat. Wir bezeichnen mit  $\varphi_1, \varphi_2, \dots \varphi_k, \dots$  die Energien, mit welchen bei der sukzessiven Entstehung der Kette die einzelnen Atome gebunden werden. Dann ist die *Wahrscheinlichkeit*  $q_k dt$ , daß infolge der thermischen Bewegung in der Zeit  $dt$  bei einer aus  $k$  Atomen bestehenden Kette das  $k$ te Atom verdampft, gegeben durch

$$(14) \quad q_k = F(T) e^{-\frac{\varphi_k}{kT}}.$$

Dagegen ist die *Wahrscheinlichkeit*  $adt$ , daß sich ein weiteres Atom an die Kette anlagert, unabhängig von  $k$  und allein durch den

äußeren Dampfdruck gegeben. Wir nehmen an, daß ein Gleiten der Atome auf der Kristalloberfläche nicht stattfindet. Dann ist also  $a$  im wesentlichen gleich der Anzahl der Dampfatome, welche sekundlich auf die Oberfläche eines einzelnen Kristallatoms auftreffen. Die hier eingeführte Größe  $a$  ergibt sich aus dem  $a_0$  des § 2 durch Multiplikation mit der Atomoberfläche. Wir setzen

$$(15) \quad a = F(T) e^{-\frac{\psi}{kT}},$$

wo also die Energie  $\psi$  als Maß des äußeren Dampfdrucks steht<sup>1)</sup>. Der ganze Mechanismus des Wachstums wird beherrscht durch die Zahlen

$$(16) \quad \beta_k = \frac{a}{q_k} = e^{\frac{q_k - \psi}{kT}},$$

welche beim normalen Wachstum am Anfang der Kette ( $k=1$ ) wesentlich kleiner und für größere  $k$  etwas größer als 1 sind. Wir werden weiterhin dieses Verhalten im Anschluß an Stranski und Kossel dahin schematisieren, daß wir  $\beta_1$  als sehr klein gegen 1 betrachten und alle übrigen  $\beta$ -Werte unter sich gleich und größer als 1 annehmen. Zur Untersuchung des Wachstums einer Kette betrachten wir den folgenden stationären Vorgang: In einem Raum, dessen Dampfdruck konstant gehalten wird, mögen sich eine sehr große Anzahl von Kristallen befinden, welche sich in dem durch die Fig. 3 gekennzeichneten Stadium des Wachsens befinden. Bei diesen soll jedoch die im Ausbau begriffene neue Kette alle möglichen Längen und alle möglichen Lagen an der hervorgehobenen Rechteckseite besitzen. Wir nennen  $n_k$  die Anzahl derjenigen Kristalle, bei denen die neue Kette gerade die Länge  $k$  hat und sich in einer speziellen Lage an der wachsenden Kante befindet. Entsprechend sei  $n_{k+1}$  die Anzahl der Kristalle, die durch Anlagerung eines Atoms an einem bestimmten Ende der Kette  $k$  aus den Kristallen der Sorte  $n_k$  hervorgehen.

Unter dem Teilstrom  $J'$  verstehen wir den sekundlichen Überschuß der Wachstumsprozesse, welche von den  $n_k$  Kristallen zu solchen der Sorte  $n_{k+1}$  führen, über die Verdampfungsprozesse, die von  $n_{k+1}$  zu  $n_k$  führen. Für diesen speziellen Teilstrom gilt dann

$$(17) \quad J' = n_k a - n_{k+1} q_{k+1}.$$

Nun bestehen für jede Kette zwei Möglichkeiten der Anlagerung eines neuen Atoms, entsprechend ihren beiden freien Enden. Nur in den beiden Lagen der Kette  $k$ , in denen ein Ende mit einem

1) Beim absoluten Nullpunkt würde dafür die Verdampfungswärme zu setzen sein. Allgemein hat  $\psi$  die Bedeutung eines thermodynamischen Potentials.



wo die einzelnen Potentiale und Teilwiderstände die Bedeutung haben:

$$(19a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi_k = \frac{n_k}{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_k}; \quad R_k = \frac{1}{2a(z-k)\beta_1 \dots \beta_k}; \\ \text{jedoch } \Phi_0 = n_0; \quad R_0 = \frac{1}{az}. \end{array} \right.$$

In unserem Bilde ist also das elektrische Potential eines speziellen Zustandes wieder gegeben durch den Quotienten aus der Anzahl  $n_k$  der Kristalle im Zustand  $k$  und dem Produkt  $P_k = \beta_1 \beta_2 \dots \beta_k$  der  $\beta$ -Werte aller in diesem Zustand gebundenen Atome. Spezielle experimentelle Fragestellungen sind gleichbedeutend mit entsprechenden Aussagen über die an die Enden angelegte elektrische Potentialdifferenz. Es sei jedoch bemerkt, daß — im Gegensatz zum elektrischen Bild — beim Wachstumsvorgang auch der Absolutwert der Potentiale eine wohldefinierte Bedeutung besitzt:

$$\frac{\Phi_k}{R_k} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Phi_k}{R_{k-1}}$$

sind nämlich die Anzahl der *Einzelprozesse*, welche in der Zeiteinheit von  $k$  nach  $k+1$  bzw. von  $k$  nach  $k-1$  erfolgen.

Als Anwendung von (19) betrachten wir nun die eigentliche *lineare Keimbildung* sowie das *Anwachsen der Rechteckschicht* um eine ganze Kette.

A. *Lineare Keimbildung.* Zur Definition der Keimbildungshäufigkeit gehen wir ebenso vor wie oben bei der Tröpfchenbildung. Wir entfernen alle diejenigen Kristalle aus dem Dampfraum, bei denen die Kette eine bestimmte, willkürlich gewählte Länge  $s$  erreicht hat. Es soll  $s$  sehr klein gegen die Länge  $z$  der Kante sein. Die Zahl der sekundlich entfernten Kristalle nennen wir lineare Keimbildungshäufigkeit. Wir setzen also  $\Phi_s = 0$  und haben

$$J = \frac{1}{R} \Phi_0, \quad \text{mit} \quad \Phi_0 = n_0$$

und

$$\begin{aligned} R &= R_1 + R_2 + \dots + R_{s-1} \\ &= \frac{1}{2a} \left( \frac{2}{z} + \frac{1}{(z-1)\beta_1} + \frac{1}{(z-2)\beta_1\beta_2} + \dots + \frac{1}{(z-s+1)\beta_1\dots\beta_{s-1}} \right). \end{aligned}$$

Mit der Spezialisierung  $\beta_2 = \beta_3 = \dots = \beta$  und wegen  $s \ll z$  gilt also

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{2az} \left[ 2 + \frac{1}{\beta_1 \beta^{s-2}} (\beta^{s-2} + \beta^{s-3} + \dots + 1) \right] \\ &= \frac{1}{2az} \left( 2 + \frac{\beta^{s-1} - 1}{(\beta - 1)\beta_1 \beta^{s-2}} \right). \end{aligned}$$



Wenn wir die 1 neben  $\beta^{z-1}$  und die 2 neben  $1/\beta_1$  vernachlässigen, haben wir  $R = \frac{1}{2az} \frac{\beta}{(\beta-1)\beta_1}$ , also die Häufigkeit der linearen Keimbildung an einer der  $n_0$  Kanten, unabhängig von  $s$ ,

$$(20) \quad \frac{J}{n_0} = 2az \frac{\beta-1}{\beta} \cdot \beta_1.$$

Den gegen 1 kleinen Faktor  $2 \frac{\beta-1}{\beta} \cdot \beta_1$  kann man auffassen als Wahrscheinlichkeit dafür, daß eines der auf die Kante auftreffenden Atome (deren Zahl pro Sekunde ja  $az$  beträgt) zu einer neuen Kette auswächst.

B. Die Anlagerung einer ganzen Kette von der Länge  $z$ . In diesem Falle haben wir über alle Teilwiderstände von  $R_0$  bis  $R_{z-1}$  zu summieren:

$$J(R_0 + R_1 + \dots + R_{z-1}) = \Phi_0 - \Phi_z$$

oder

$$\frac{J}{2a} \left( \frac{2}{z} + \frac{1}{(z-1)\beta_1} + \frac{1}{(z-2)\beta_1\beta_2} + \dots + \frac{1}{\beta_1\beta_2\dots\beta_{z-1}} \right) = n_0 - \frac{n_z}{\beta_1\beta_2\dots\beta_z}.$$

Hier können wir den ersten Teilwiderstand  $2/z$  neben dem nächsten  $\frac{1}{(z-1)\beta_1}$  stets vernachlässigen. Setzen wir wieder  $\beta_2 = \dots = \beta_z = \beta$ , so haben wir also mit der Abkürzung

$$(21) \quad S_z = \left( \beta + \frac{\beta^2}{2} + \frac{\beta^3}{3} + \dots + \frac{\beta^{z-1}}{z-1} \right):$$

$$(22) \quad n_z = n_0 \beta_1 \beta^{z-1} - \frac{J}{2a} S_z.$$

Die Summe  $S_z$  läßt sich nicht elementar auswerten.

Wir benutzen im folgenden als Näherungswert

$$(21a) \quad S_z(\beta) \cong \frac{\beta^z}{z \ln \beta},$$

zu dem man durch die folgende Betrachtung geführt wird: Ersetzt man die Summe (21) durch ein Integral, so wird

$$S_z \simeq \int_1^z \frac{\beta^x}{x} dx,$$

und daraus mit der Substitution  $x = z - \frac{y}{\ln \beta}$ :

$$S_z \simeq \frac{\beta^z}{z \ln \beta} \int_0^{\ln \beta (z-1)} \frac{e^{-y}}{1 - \frac{y}{z \ln \beta}} dy.$$

Unser Näherungswert ergibt sich, wenn wir  $\frac{y}{z \ln \beta}$  neben 1 ver-

nachlässigen, was allerdings in der Nähe der oberen Grenze des Integrals nur eine grobe Näherung darstellt. Die Gl. (22) gestattet uns, die Anlagerung einer ganzen Kette  $z$  als einen Elementarprozeß zu behandeln. Es tritt nur an die Stelle der für den wirklichen Elementarprozeß gültigen Gl. (17a) die Beziehung

$$(23) \quad J = n_0 A_z - n_z B_z.$$

Dabei ist

$$(23a) \quad \begin{cases} A_z = \frac{2a\beta_1\beta^{z-1}}{S_z} \simeq 2az \ln \beta \frac{\beta_1}{\beta}, \\ B_z = \frac{2a}{S_z} \simeq 2az \ln \beta \beta^{-z-1}. \end{cases}$$

$A_z$  hängt nur schwach von  $z$  ab, während  $B_z$  exponentiell mit  $z$  abfällt. Beide Größen werden einander gleich für einen kritischen Wert von  $z$ , den wir mit  $m$  bezeichnen, und welcher definiert ist durch

$$(24) \quad \beta_1 \beta^{m-1} = 1 \quad \text{oder} \quad \frac{\beta}{\beta_1} = \beta^m.$$

$m$  ist diejenige Kettenlänge, welche mit dem äußeren Druck gerade im Gleichgewicht steht. Nach (16) ist die Definition (24) von  $m$  gleichbedeutend mit

$$(24a) \quad \begin{cases} \text{oder} & \varphi_1 + (m-1)\varphi = m\psi \\ & \varphi - \psi = \frac{1}{m}(\varphi - \varphi_1). \end{cases}$$

Die mittlere Verdampfungsenergie der „kritischen Kette  $m$ “ ist gleich der den äußeren Dampfdruck kennzeichnenden Energie  $\psi$ .

#### § 4. Der Flächenkeim

Die Gl. (22) gestattet uns, eine Kette der Länge  $z$  als ein Element zu betrachten, durch dessen Anlagerung oder Verdampfung die Bildung von Flächenkeimen oder ganzen Rechteckplatten beherrscht wird. Wir behandeln in diesem Paragraphen, ähnlich wie vorhin bei der Kette, die Bildung eines Flächenkeims auf einer gegebenen Unterlage von den Kantenlängen  $i$  und  $k$ . Ein spezielles Stadium dieses Wachsens ist in Fig. 3 dargestellt.

Wir bezeichnen mit  $\varphi_0$  die Bindungsenergie eines einzelnen Atoms auf der glatten Unterlage („Bindung an einen Nachbarn“).

1) Bei dieser Rechnung ist angenommen, daß niemals zwei Keime gleichzeitig an derselben Kette vorhanden sind und dann zu einer Kette zusammenwachsen. Wenn  $z$  nicht extrem groß ist, ist diese Annahme wohl berechtigt.

$\varphi_1$  und  $\varphi$  sollen die gleiche Bedeutung haben wie in § 3. Dementsprechend haben wir nun drei Zahlen:

$$(25) \quad \beta_0 = e^{\frac{\varphi_0 - \psi}{kT}}, \quad \beta_1 = e^{\frac{\varphi_1 - \psi}{kT}}, \quad \beta = e^{\frac{\varphi - \psi}{kT}}.$$

Die Energie, welche nötig ist, um die ganze Platte  $(i, k)$  von der Unterlage abzulösen, ist also:

$$\varphi_0 + (i + k - 2)\varphi_1 + (i - 1)(k - 1)\varphi.$$

Aus der Annahme, daß  $\beta_2 = \beta_3 = \dots = \beta$  alle untereinander gleich sind und unabhängig von der Stellung des angelagerten Moleküls auf der Unterlage, folgt notwendig die Bedingung

$$\varphi_0 + \varphi = 2\varphi_1$$

und damit auch

$$(25a) \quad \beta_0 \beta = \beta_1^2.$$

Die gesamte Bindungsenergie eines Gebildes muß nämlich von dem Wege, auf dem der Aufbau erfolgt, unabhängig sein. Betrachte ich nun speziell ein Gebilde von 3 Atomen auf der Unterlage wie in Fig. 5, so ist bei der Anlagerung in der Reihenfolge 1, 2, 3 die Bindungsenergie  $\varphi_0 + \varphi_0 + \varphi$ , dagegen bei der Reihenfolge 1, 3, 2  $\varphi_0 + \varphi_1 + \varphi_1$ . Die Gleichheit ergibt obige Beziehung. Die Verdampfungsenergie der ganzen Platte  $(i, k)$  wird somit

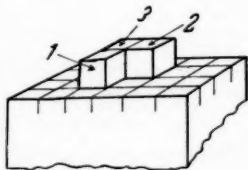


Fig. 5. Zur Ableitung der Beziehung  $\beta_0 \beta = \beta_1^2$ .

$$ik\varphi - (i + k)(\varphi - \varphi_1).$$

Eine Säule vom Querschnitt  $i \times k$  bestehe nun aus  $l$  ganzen Atomschichten, auf denen als Anlage der  $(l + 1)$ -ten Schicht sich ein Rechteck  $s \times z$  befinde. Wir wollen das Auswachsen dieses Ansatzes zur ganzen Schicht untersuchen. Die Betrachtung verläuft ähnlich wie die des § 3. Wir denken uns wieder sehr viele Exemplare von Säulen mit Rechtecken von allen möglichen Größen und Lagen.  $n_{s,z}$  sei die Anzahl von ihnen, bei denen der Keim  $(s, z)$  eine spezielle Lage auf der Unterlage besitzt. Die Anzahl der möglichen Lagen beträgt offenbar  $(i - s + 1)(k - z + 1)$ . Die Gesamtzahl  $Z_{s,z}$  der Säulen mit einer Platte  $(s, z)$  wäre also  $n_{s,z} \cdot (i - s + 1) \cdot (k - z + 1)$ , wenn wir, entsprechend der Annahme in § 3, annehmen, daß jede Stellung des Rechtecks  $(s, z)$  auf der Unterlage gleich häufig vorkommt. Für den Strom  $J_{s,z}$ , welcher von  $s, z$  nach  $s + 1, z$  führt, bestehen im ganzen  $2(i - s)(k - z + 1)$  Möglichkeiten, nämlich je 2 für jede spezielle Lage des Rechtecks  $(s, z)$

mit Ausnahme derjenigen Lagen, bei denen es links oder rechts am Rande liegt. In diesen Fällen besteht nur eine Möglichkeit zur Anlagerung einer neuen Kette. Wir nehmen wieder an, daß diese  $2(i-s)(k-z+1)$  Teilströme, welche alle von  $s, z$  nach  $s+1, z$  führen, unter sich gleich sind.

Um nach diesen Festsetzungen das Wachsen des Flächenkristalls mit unserer obigen Gl. (22) zu beschreiben, haben wir darin  $n_z$  durch  $n_{s+1, z}$ ,  $n_0$  durch  $n_{s, z}$  sowie  $J$  durch  $\frac{J_{s, z}}{2(i-s)(k-z+1)}$  zu ersetzen. Weiterhin wollen wir mit  $J'_{s, z}$  den Strom von  $(s, z)$  nach  $(s, z+1)$  bezeichnen. Im stationären Zustand wird danach das Flächenwachstum beherrscht durch die Gleichungen:

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} n_{s+1, z} = n_{s, z} \beta_1 \beta^z - \frac{J_{s, z}}{4a(i-s)(k-z+1)} S_z \\ n_{s, z+1} = n_{s, z} \beta_1 \beta^{z+1} - \frac{J'_{s, z}}{4a(i-s+1)(k-z)} S_s \end{array} \right\} \quad s, z = 1, 2, \dots$$

Dagegen gilt:

$$(26a) \quad n_{11} = n_{00} \beta_0 - \frac{J}{a i k} \beta_0.$$

Wir beschreiben nun den Inhalt dieser Gleichungen durch eine Betrachtung in der  $s$ - $z$ -Ebene (Fig. 6):

Ein bestimmter Gitterpunkt  $s, z$  repräsentiere die durch die Kanten  $s$  und  $z$  gegebenen Kristallite. In der Figur entspricht z. B. der Punkt  $A$  den Kristalliten  $3 \times 2$ . Der Strom  $J_{s, z}$  fließt dann horizontal von  $s, z$  nach  $s+1, z$ ,  $J'_{s, z}$  dagegen vertikal nach oben von  $s, z$  nach  $s, z+1$ . Das ganze Gitter reicht bis  $s=i$  und  $z=k$ . Wir haben also einen Gesamtstrom  $J$  zu berechnen, welcher bei  $(0,0)$  eintritt, sich nun nach Maßgabe der Gl. (26) in Teilströme  $J_{s, z}$  und  $J'_{s, z}$  verzweigt. Diese Bemerkung legt es nahe, die ganze Fig. 6 als das Bild eines materiellen Drahtnetzes zu betrachten, durch welches unter der Wirkung einer bestimmten elektrischen Gleichspannung ein Strom  $J$  fließt. Zur Durch-

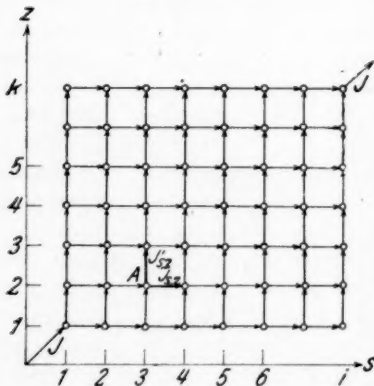


Fig. 6. Das Stromnetz für das Wachstum der Fläche. Punkt A: Rechteck  $3 \times 2$ . Größe der Unterlage:  $8 \times 7$

führung dieses Bildes müssen die einzelnen Gl. (26) auf die Form des Ohmschen Gesetzes:

$$(27) \quad \begin{aligned} \Phi_{s+1,z} &= \Phi_{s,z} - J_{s,z} R_{s,z}, \\ \Phi_{s,z+1} &= \Phi_{s,z} - J'_{s,z} R'_{s,z} \end{aligned}$$

gebracht werden, welche den Strom in den einzelnen Drahtstücken des Netzes der Fig. 6 beschreiben. Das gelingt, wenn man z. B. die erste Gl. (26) durch das Produkt  $P$  aller derjenigen  $\beta$ -Werte dividiert, welche beim Aufbau der Platte  $(s+1, z)$  auftreten, d. h. also durch

$$P_{s+1,z} = \beta_0 \beta_1^{(s+z-1)} \beta^s (z-1).$$

Die Potentiale  $\Phi_{s,z}$  und die Teilwiderstände  $R_{s,z}$  und  $R'_{s,z}$  werden damit:

$$(27a) \quad \Phi_{s,z} = \frac{n_{s,z}}{P_{s,z}} = \frac{n_{s,z}}{\beta_0 \beta_1^{(s+z-2)} \beta^{(s-1)} (z-1)}; \quad \Phi_{0,0} = n_{0,0}.$$

$$(27b) \quad \begin{cases} R_{s,z} = \frac{1}{4a(i-s)(k-z+1)} \frac{S_s}{P_{s+1,z}}; \\ R'_{s,z} = \frac{1}{4a(i-s+1)(k-z)} \frac{S_s}{P_{s,z+1}}. \end{cases}$$

Unsere ganze Aufgabe besteht nun in der Diskussion der elektrischen Eigenschaften des aus den Teilwiderständen (27b) aufgebauten Drahtnetzes. Dazu führen wir für  $S_s$  den Näherungswert (21a) ein und haben dann

$$R_{s,z} = \frac{1}{4a(i-s)(k-z+1)z \ln \beta} \cdot \frac{1}{\beta_0 \beta_1^{s+z-1} \beta^{sz-s-z}}.$$

Unter Einführung der durch (24) definierten kritischen Kantenlänge  $m$  und mit der aus (25a) folgenden Relation  $\frac{\beta_1}{\beta_0} = \frac{\beta}{\beta_1} = \beta^m$  wird der zweite Faktor von obigem  $R_{s,z}$ :

$$\beta^m \beta^{m(s+z)-sz} = \beta^{m+m^2-(s-m)(z-m)}.$$

Mit einem um  $45^\circ$  gedrehten Achsenkreuz ( $\sigma$  in Richtung der Diagonale,  $\zeta$  senkrecht dazu):

$$(28) \quad \begin{cases} s = \sigma + \zeta, \\ z = \sigma - \zeta \end{cases}$$

wird

$$(s-m)(z-m) = (\sigma-m)^2 - \zeta^2,$$

also der in Frage stehende Faktor von  $R_{s,z}$

$$\beta^{m+m^2} \cdot \beta^{-(\sigma-m)^2} \cdot \beta^{\zeta^2}.$$

Die Abhängigkeit von  $\zeta$  besagt: Betrachte ich die Teilwiderstände  $R_{s,z}$ , die von einer Senkrechten zur Diagonale getroffen werden, so haben diese ein scharfes Minimum auf der Diagonalen selbst (bei  $\zeta = 0$ ). Entfernt man sich um ein, zwei, drei Gitterpunkte von der Diagonale fort, so wachsen die Widerstände um die Faktoren  $\beta$ ,  $\beta^2$ ,  $\beta^3$  usw. Praktisch ist also nur die Diagonale  $s \cong z$  unseres Gitters leitend. In Richtung der Diagonalen (Änderung von  $\sigma$  bei  $\zeta = 0$ ) dagegen hat der Widerstand ein ebenso scharfes Maximum bei  $\sigma = m$ , d. h. bei der kritischen Kantenlänge. Hier sinken die Teilwiderstände bei Entfernung von diesem Punkte auf den  $\beta^{-1}$ -,  $\beta^{-2}$ -,  $\beta^{-3}$ -ten Bruchteil, wenn man sich um ein, zwei, drei Gitterpunkte von  $\sigma = m$  entfernt. Der ganze Strom muß also entlang der Diagonale in einer durch den Faktor  $\beta^m$  gekennzeichneten engen Schlucht fließen, welche ihrerseits bei  $\sigma = m$  über einen sehr steilen Paß hinüberführt.

Der pauschale Widerstand  $R$  unseres ganzen Drahtnetzes konzentriert sich also praktisch auf den Widerstand

$$(29) \quad R \approx R_{m,m} = \frac{1}{4 a (i - m) (k - m + 1) m \ln \beta} \beta^{m+m^2}$$

auf der Paßhöhe. Dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß die Stelle  $s = z = m$  noch wesentlich innerhalb des Gitters liegt. An diesem Ausdruck für  $R$  könnte eine nähere Betrachtung der Verzweigungsverhältnisse in der unmittelbaren Umgebung der Stelle  $m, m$  nur noch einen von 1 nicht sehr verschiedenen Faktor beitragen, der aber für unsere Zwecke bedeutungslos wäre. Wir können nun, genau wie bei der Kette in § 3, die beiden Fragen nach der Häufigkeit der Bildung von Flächenkeimen sowie nach dem Anwachsen der Rechtecksäule  $i \times k$  um eine ganze Schicht beantworten.

A. Die Bildung von Flächenkeimen auf einer Rechteckunterlage. Zur Bestimmung der Keimbildungshäufigkeit wollen wir alle diejenigen Säulen aus dem Dampfraum entfernen und zählen, bei denen etwa die Kantensumme  $s + z$  einen willkürlich vorgegebenen Wert  $s + z = n$  erreicht hat, d. h. in unserem elektrischen Bild: Wir erden die auf der Geraden  $s + z = n$  liegenden Gitterpunkte. Dabei setzen wir noch fest, daß der Sattelpunkt  $s = z = m$  noch innerhalb des so abgeschnittenen Dreiecks liegt und daß andererseits  $n$  und daher auch  $m$  noch sehr klein gegen die Kanten  $i$  und  $k$  der Unterlage sein soll. Dann wird in genügender Näherung:

$$R = \frac{1}{4 a i k m \ln \beta} \beta^{m+m^2}, \text{ also der Keimbildungsstrom für einen ein-}$$



zählen der  $n_0$  Kristalle

$$(30) \quad \frac{J}{n_0} = 4 \alpha i k m \ln \beta \beta^{-m-m^2}.$$

Die beiden hier noch auftretenden Zahlen  $\beta$  und  $m$  sind nach

(24) durch die Relation  $\beta^m = e^{\frac{\varphi - \varphi_1}{kT}}$  miteinander verknüpft, mit deren Hilfe man also eine der beiden aus (30) eliminieren kann. Elimination von  $\beta$  liefert

$$(30a) \quad \frac{J}{n_0} = 4 \alpha i k \frac{\varphi - \varphi_1}{kT} e^{-\frac{m(\varphi - \varphi_1)}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varphi - \varphi_1}{kT}}.$$

Hier steht, wie es sein muß, in der ersten  $e$ -Potenz die

$$\frac{\text{halbe freie Randenergie}}{kT},$$

denn  $\frac{1}{2}(\varphi - \varphi_1)$  ist die freie Randenergie pro Atom,  $4m \cdot \frac{1}{2}(\varphi - \varphi_1)$  also die ganze freie Randenergie. In der zweiten  $e$ -Potenz steht die bei Bildung einer Kette (an ihren beiden Enden!) vorhandene Flächenenergie. Der Faktor vor der bereits thermodynamisch geforderten  $e$ -Funktion ist überaus einfach: Seine Größenordnung ist bestimmt durch die Anzahl  $\alpha i k$  der sekundlich auf die Platte  $i k$  auftreffenden Dampf-atome. Der dann noch verbleibende Faktor  $\frac{4(\varphi - \varphi_1)}{kT}$  ist nahezu gleich  $\frac{\text{Verdampfungswärme}}{RT}$ . Er hat für die allein interessierende Größenordnung von  $J$  keine Bedeutung.

Dagegen liefert die Elimination von  $m$  aus (30), wenn wir noch  $m+1$  durch  $m$  ersetzen:

$$(30b) \quad J = 4 \alpha i k \frac{\varphi - \varphi_1}{kT} e^{-\frac{(\varphi - \varphi_1)^2}{(kT)^2 \ln \beta}}.$$

Diese Gleichung liefert die Abhängigkeit des Stromes  $J$  von der experimentell direkt gegebenen Übersättigung  $\beta$ .

B. Bei der Bildung einer ganzen Platte  $i \times k$  haben wir das ganze rechteckige Drahtnetz zu betrachten, bei welchem der Strom  $J$  an der Stelle (0,0) zugeführt und bei  $(i, k)$  abgeleitet wird:

$$\Phi_{0,0} - \Phi_{i,k} = J \bar{R}_{i,k},$$

wenn wir mit  $\bar{R}_{i,k}$  den pauschalen Widerstand des ganzen Rechtecknetzes bezeichnen. Für uns ist wieder allein der Fall von Interesse, wo der Punkt  $(m, m)$  noch innerhalb des Netzes liegt,  $\bar{R}_{i,k}$  also nach (29) durch  $R_{m,m}$  ersetzt werden darf. Wenn wir auch in dem Produkt  $P_{m,m}$  noch von den Relationen  $\beta_0 \beta = \beta_1^2$  und  $\frac{\beta}{\beta_1} = \beta^m$

Gebrauch machen, so wird

$$P_{s,z} = \beta_0 \beta_1^{s+z-2} \beta^{(s-1)(z-1)} = \beta^{(s-m)(z-m)-m^2}.$$

Nach (27) und (29) wird also:

$$(31) \quad n_{i,k} = n_{0,0} \beta^{(i-m)(k-m)-m^2} - J \frac{\beta^{m+(i-m)(k-m)}}{4a(i-m)(k-m)m \ln \beta}.$$

Auf Grund von (31) können wir fortan die Anlagerung einer ganzen Platte als Elementarprozeß behandeln. Die dafür gültige Gleichung lautet:

$$(32) \quad J = n_{0,0} A_{i,k} - n_{i,k} B_{i,k}.$$

Darin ist

$$(32a) \quad \begin{cases} A_{i,k} = 4a(i-m)(k-m)m \ln \beta \cdot \beta^{-m-m^2}, \\ B_{i,k} = A_{i,k} \beta^{m^2-(i-m)(k-m)-1}. \end{cases}$$

Beide Größen sind einander gleich für  $m^2 - (i-m)(k-m) = 0$  oder  $ik = (i+k)m$ . Für quadratische Platten, die später beim Wachstum des räumlichen Kristalls praktisch allein auftreten werden, folgt daraus  $i = k = 2m$ . Erst wenn die Kantenlänge der Platte also doppelt so groß ist wie die kritische Kettenlänge  $m$ , ist ihre Wahrscheinlichkeit für Verdampfen und Kondensieren gleich groß. Natürlich war dies Ergebnis schon vorauszusehen aus der Tatsache, daß der Gleichgewichtsdampfdruck durch die mittlere Verdampfungsenergie bestimmt ist; dies wurde bereits von Stranski<sup>1)</sup> und Kaischew angegeben. Wir beachten noch, daß  $A_{ik}$  von  $i$  und  $k$  nur schwach abhängig ist, während  $B_{ik}$  mit wachsender Größe der Platte rapide abnimmt.

### § 5. Der Kristallkeim

Nach diesen Vorbereitungen ist es leicht, die Keimbildungshäufigkeit für räumliche Kristalle quantitativ zu behandeln. Wieder denken wir uns in einem Dampfraum eine große Anzahl von kästchenförmigen Kristallen aller möglichen Kantenlängen  $i, k, l$  in stationärer Verteilung derart, daß der Dampfdruck konstant gehalten wird und daß alle Kristalle, sobald sie eine bestimmte Größe erreicht haben, aus dem Raum entfernt und gezählt werden.  $Z_{i,k,l}$  sei die Zahl der Kristalle mit den Kantenlängen  $i, k, l$ . Diese können z. B. durch Anlagerung einer Platte  $(k, l)$  in Kristalle  $(i+1, k, l)$  übergehen, und zwar kann diese Platte an zwei verschiedenen Seiten des Kästchens angelagert werden. Das Gesetz für diesen Vorgang

1) Auch hier ist wieder Mehrfachkeimbildung ausgeschlossen worden. Für sehr große  $i$  und  $k$  gilt obiges also nicht mehr.

haben wir in (31) ermittelt. Wir haben nun  $n_{i,k}$  durch  $Z_{i+1,k,l}$ ,  $n_{0,0}$  durch  $Z_{i,k,l}$  und  $i, k$  durch  $k, l$  zu ersetzen, sowie  $J$  durch  $\frac{1}{2} J_{i,k,l}$ . Dann wird

$$(33) \quad Z_{i+1,k,l} = Z_{i,k,l} \beta^{(k-m)(l-m)-m^2} - \frac{J_{i,k,l} \beta^{m+(k-m)(l-m)}}{8\alpha(k-m)(l-m)m \ln \beta},$$

wo nun  $J_{i,k,l}$  denjenigen Teilstrom bezeichnet, welcher von  $i, k, l$  nach  $i+1, k, l$  führt. Nach dem bereits mehrfach benutzten Verfahren können wir (33) wieder auf die Form

$$(34) \quad \Phi_{i+1,k,l} = \Phi_{i,k,l} - J_{i,k,l} R_{i,k,l}$$

bringen und als elektrische Strömung in einem räumlichen Drahtgeflecht deuten, dessen Gitterpunkte das Potential  $\Phi_{i,k,l}$  besitzen und in welchem  $R_{i,k,l}$  der Ohmsche Widerstand desjenigen Drahtstückes ist, welches von  $i, k, l$  nach  $i+1, k, l$  führt. Der Übergang von (33) zu (34) wird wieder dadurch erreicht, daß man (33) durch das Produkt  $P_{i+1,k,l}$  aller derjenigen  $\beta$ -Werte dividiert, welche beim sukzessiven Aufbau des Zustandes  $(i+1, k, l)$  aus  $(i+1) \cdot k \cdot l$  einzelnen Atomen auftreten. Denn der in (33) bei  $Z_{i,k,l}$  stehende Faktor ist ja gerade das Produkt  $P_{k,l}$  der  $\beta$ -Werte für diejenige Platte  $(k, l)$ , welche bei der betreffenden Reaktion neu hinzukommt. Das Produkt  $P_{i,k,l}$  können wir in folgender Weise aufbauen: An ein einzelnes Atom lagern wir je in Richtung der Koordinatenachsen freie Säulen von  $i-1, k-1, l-1$  Atomen an, von denen jedes den Faktor  $\beta_0$  liefert. Dann werden die so aufgespannten Rechteckseiten ausgefüllt. Das liefert  $(i-1)(k-1) + (k-1)(l-1) + (l-1)(i-1)$  mal den Faktor  $\beta_1$ . Dann kommt  $(i-1)(k-1)(l-1)$  mal der Faktor  $\beta$ . Im ganzen also

$$P_{i,k,l} = \beta_0^{i+k+l-3} \beta_1^{(i-1)(k-1) + (k-1)(l-1) + (l-1)(i-1)} \beta^{(i-1)(k-1)(l-1)}.$$

Aus den Beziehungen  $\frac{\beta_0}{\beta_1} = \frac{\beta_1}{\beta} = \beta^m$  erhält man dafür leicht

$$P_{i,k,l} = \beta^{-m(i+k+l+i) + ikl + 3m-1}$$

und

$$P_{i+1,k,l} = P_{i,k,l} \cdot \beta^{(k-m)(l-m)-m^2}.$$

Durch Division mit dieser Größe erhalten wir in (34), als Faktor von  $J_{i,k,l}$ , den entscheidenden Ausdruck für den Teilwiderstand

$$(35) \quad R_{i,k,l} = \frac{1}{8\alpha(k-m)(l-m)m \ln \beta} \beta^{m(i+k+l+i) - ikl + m^2 - 2m + 1}.$$

Um das Verhalten des Exponenten besser zu übersehen, denken wir uns vom Punkte  $i, k, l$  des Drahtsystems das Lot auf die Raumdiagonale gefällt;  $\sigma, \sigma, \sigma$  sei der Fußpunkt dieses Lotes.

Nunmehr setzen wir

$$(36) \quad \begin{cases} i = \sigma + r_1 \\ k = \sigma + r_2 \\ l = \sigma + r_3. \end{cases}$$

Nach Konstruktion ist dann

$$(36a) \quad r_1 + r_2 + r_3 = 0,$$

also auch

$$r_1 r_2 + r_2 r_3 + r_3 r_1 = -\frac{1}{2}(r_1^2 + r_2^2 + r_3^2) \equiv -\frac{1}{2}r^2.$$

Mit (36) und (36a) wird

$$ik + kl + li = 3\sigma^2 - \frac{1}{2}r^2,$$

ferner

$$ikl = \sigma^3 - \frac{1}{2}\sigma r^2 + r_1 r_2 r_3.$$

Damit haben wir im Exponenten von (35)

$$m(ik + kl + li) - ikl = 3\sigma^2 m - \sigma^3 + \frac{1}{2}(\sigma - m)r^2 - r_1 r_2 r_3.$$

Wenn wir das praktisch unwesentliche Glied  $r_1 r_2 r_3$  vernachlässigen (wir betrachten die Umgebung der Diagonalen), so haben wir für  $R_{i,k,l}$  wieder ähnliche Verhältnisse wie früher in § 4 beim Flächen-  
gitter. Der Faktor  $\beta^{\frac{1}{2}(\sigma-m)r^2}$  bewirkt in dem hier allein betrachteten Gebiet  $\sigma > m$  einen so rapiden Anstieg des Widerstandes beim Herausgehen aus der Diagonalen, daß der Strom praktisch nur auf der Diagonale  $r = 0$  fließen kann. Auf der Diagonale selbst hat der Faktor  $\beta^{3\sigma^2 m - \sigma^3}$  ein so ungeheuer steiles Maximum bei  $\sigma = 2m$ , daß entlang der Diagonalen der ganze Spannungsabfall praktisch allein durch den einen Teilwiderstand

$$R_{2m, 2m} = \frac{1}{8am^3 \ln \beta} \beta^{4m^3 + m^3 - 2m - 1}$$

bestimmt wird. Wegen  $\Phi_{1,1,1} = Z_{1,1,1}$  ist damit die Keimbildungsgeschwindigkeit bestimmt zu

$$(37) \quad J = 8aZ_{1,1,1}m^3 \ln \beta \cdot \beta^{-4m^3 - m^3 + 2m - 1}.$$

Wenn wir hier wieder  $\beta$  mit Hilfe der Relationen

$$\beta^m = \frac{\beta}{\beta_1} = e^{\frac{\varphi - \varphi_1}{kT}}; \quad m \ln \beta = \frac{\varphi - \varphi_1}{kT}$$

eliminieren, so wird

$$(37a) \quad J = 8aZ_{1,1,1} m^2 \frac{\varphi - \varphi_1}{kT} \cdot e^{-\frac{4m^2(\varphi - \varphi_1)}{kT}} \cdot e^{-\frac{m(\varphi - \varphi_1)}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varphi - \varphi_1}{kT} \left(2 - \frac{1}{m}\right)}.$$

Die für die Größenordnung von  $J$  entscheidenden Faktoren sind  $aZ_{1,1,1}$  sowie die erste der drei  $e$ -Funktionen.  $aZ_{1,1,1}$  ist im wesentlichen [wie der Faktor  $a_0Z_1'$  in Gl. (13) bei der Tröpfchenbildung] wieder die Anzahl der gaskinetischen Zusammenstöße pro Sekunde. Die erste  $e$ -Potenz ist gleichbedeutend mit dem

Faktor  $e^{-\frac{\sigma F_n}{3kT}}$  der thermodynamischen Formel (5). In der Tat ist  $\frac{1}{2}(\varphi - \varphi_1)$  die Oberflächenenergie pro Atom, die gesamte Oberflächenenergie des Würfels von der kritischen Kantenlänge  $2m$  also gleich  $(2m)^2 \cdot 6 \cdot \frac{1}{2}(\varphi - \varphi_1) = 12m^2(\varphi - \varphi_1)$ ; der dritte Teil davon steht, wie es sein muß, im Exponenten. Der Exponent der zweiten  $e$ -Funktion bedeutet, wie wir in § 4 gesehen haben,  $\frac{1}{2} \frac{\text{Randenergie}}{kT}$  für einen kritischen Flächenkeim. Dieser Faktor tritt in ähnlicher Weise auch bei Stranski und Kaischew auf. Allerdings hängt sein Auftreten von der genauen Kenntnis der Zahl  $m$  ab, wie man daran erkennt, daß man in (37) das Glied mit  $m^2$  völlig zum Verschwinden bringen kann, wenn man  $m$  durch  $m - \frac{1}{12}$  ersetzt. Für die Frage nach der kritischen Übersättigung wollen wir die zweite  $e$ -Funktion und erst recht die dritte außer Betracht lassen.

#### § 6. Die Ostwaldsche Stufenregel

Die Ostwaldsche Stufenregel besagt, daß bei der Keimbildung aus einem übersättigten Dampf sich im allgemeinen zuerst die flüssige Phase ausscheidet, selbst dann, wenn die Temperatur des Dampfes wesentlich unter dem Gefrierpunkt liegt. Unsere Ergebnisse über die Keimbildung für flüssige (13) und feste (37) Keime gestattet uns eine theoretische Begründung sowie eine quantitative Verschärfung dieser Regel.

Wenn wir in (37a) die beiden letzten  $e$ -Funktionen fortlassen und auch hier die Bezeichnung

$$A'' = \frac{\sigma F}{3kT} = \frac{4m^2(\varphi - \varphi_1)}{kT}$$

für den Volmerschen Exponenten der Gl. (5) einführen, so wird nach (37a) beim Kristallkeim

$$\text{Kristall: } J_{Kr} = 2aZ_{1,1,1} A'' e^{-A''}.$$

Dagegen hatten wir in (13):

$$\text{Tröpfchen: } J_{\text{Tr}} = \frac{a_0 Z_1'}{n} \sqrt{\frac{A'}{3\pi}} e^{-A'}.$$

Die Zahl  $Z_1'$  war nach § 2 die Zahl der Dampfmoleküle, multipliziert mit ihrer Oberfläche. Da nach § 3 a aus  $a_0$  hervorgeht durch Multiplikation mit der Atomoberfläche, sind  $a Z_{1,1,1}$  und  $a_0 Z_1'$  größenordnungsmäßig gleich. Also erscheint der Faktor  $K$  von (5) für die Tröpfchenbildung um  $1/n$  kleiner als für die Kristallbildung, wo  $n$  die Molekülzahl des Keims bedeutet. Obwohl  $n$  in der Größenordnung 100 liegt, ist dieser Faktor für die Frage nach der kritischen Übersättigung nicht entscheidend. Zudem würde er durch den bei  $J_K$  fortgelassenen Faktor  $\beta^{-m}$  stark überkompensiert werden.

Der Faktor  $A''$  bzw.  $\sqrt{\frac{A'}{3\pi}}$  macht noch weniger aus. Solange man also keine direkten Messungen von  $J$  im Auge hat, sondern sich nur für die Größenordnung der kritischen Übersättigung interessiert, haben wir also das einfache Ergebnis: *Der Faktor  $K$  in der Volmer-schen Keimbildungsformel ist einfach gleich der Zahl der gaskinetischen Zusammenstöße, sowohl beim Tröpfchen wie beim Kristall.* Diese Aussage gilt, wie wir in §§ 3 und 4 gesehen haben, auch noch für lineare und flächenhafte Keime; nur ist hier natürlich als Stoßzahl die Zahl derjenigen Stöße zu betrachten, welche sekundlich die Unterlage treffen.

Als entscheidende Ursache für die Gültigkeit der Stufenregel bleibt demnach lediglich der Umstand, daß in der Größe  $\frac{\sigma F}{3kT}$  die zu einer bestimmten Übersättigung gehörige Oberfläche  $F$  des Keims beim Würfel größer ist als bei der Kugel. Nicht der kristalline Aufbau ist entscheidend, sondern nur der Unterschied in der Gestalt. Wir wollen deren Einfluß berechnen unter der Annahme, daß sowohl das Molekularvolumen  $v$  wie auch die Oberflächenspannung  $\sigma$  für Flüssigkeit und Kristall den gleichen Wert besitzen.

Ist  $F = C n^{2/3}$  die zur Molekülzahl  $n$  gehörige Oberfläche, so ist nach (1), wenn wir zur Abkürzung noch  $\ln \frac{p_a}{p_\infty}$  mit  $x$  bezeichnen,

$$k T x = \sigma \frac{dF}{dn} = \frac{2}{3} \frac{\sigma C^{2/3}}{F^{1/3}}$$

die zu  $x$  gehörige Oberfläche also

$$F = \frac{4}{9} \frac{\sigma^3 C^3}{(k T x)^3}.$$



Nun ist mit dem Keimvolumen  $V$  bei der Kugel (Radius  $r$ ):

$$V = n v = \frac{4\pi}{3} r^3, \text{ also } F = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} v^{1/3} n^{2/3},$$

beim Würfel (Kantenlänge  $a$ ):

$$V = n v = a^3, \text{ also } F = 6 v^{2/3} n^{1/3}.$$

Also ist für die Kugel

$$C^3 = 36 \pi v^2$$

und für den Würfel

$$C^3 = 6^3 v^2.$$

Die zum gleichen  $x$  gehörige kritische Fläche ist also beim Würfel um den Faktor  $\frac{6}{\pi} = 1,91$  größer als beim Tropfen. Will man in beiden Fällen gleich große Keimbildungshäufigkeit, also gleiche Werte von  $F$  haben, so muß

$$\frac{x_{\text{Würfel}}}{x_{\text{Kugel}}} = \left( \frac{C^3_{\text{Würfel}}}{C^3_{\text{Kugel}}} \right)^{1/2} = \sqrt{1,91} = 1,38$$

sein. Für die kritischen Übersättigungen selbst würde daraus die Bedingung

$$(38) \quad \left( \frac{p}{p_\infty} \right)_{\text{Würfel}} = \left( \frac{p}{p_\infty} \right)_{\text{Kugel}}^{1,38}$$

folgen. Als Beispiel für die Anwendung dieser Relation wollen wir untersuchen, bei welcher Unterkühlung kristalline und flüssige Keime mit vergleichbarer Häufigkeit auftreten. Es sei  $p_1$  der Sättigungsdampfdruck der flüssigen und  $p_2$  derjenigen der festen Phase. Dann lautet nach (38) die Bedingung für vergleichbare Keimbildungshäufigkeit:

$$\frac{p}{p_2} = \left( \frac{p}{p_1} \right)^{1,38}$$

oder

$$(39) \quad \ln p = \ln p_1 + 2,6 (\ln p_1 - \ln p_2).$$

(Die Zahl 2,6 ist gleich  $1 : (1,38 - 1)$ ). In der Fig. 7 sind schematisch die Dampfdruckkurven  $\ln p_1$  und  $\ln p_2$  als Funktion von  $T$  dargestellt. Die Kurve für  $\ln p$  würde dann nach (39) etwa den durch die gestrichelte Kurve angegebenen Verlauf haben. Unterhalb dieser Grenzkurve sind mehr kristalline, oberhalb dagegen mehr flüssige Keime zu erwarten. Diese theoretisch interessante Feststellung ist jedoch

für die Praxis so lange bedeutungslos, als die Keimbildungshäufigkeit noch unterhalb einer der Beobachtung zugänglichen Grenze liegt.

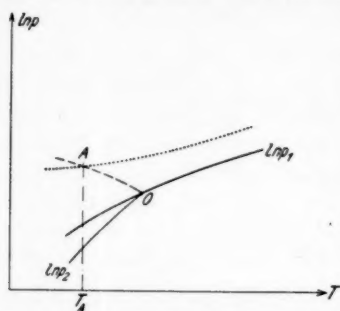


Fig. 7. Zur Ostwaldschen Stufenregel. — — —: Kurve der Gleichhäufigkeit kristalliner und flüssiger Keime. Oberhalb OA: Überwiegen der flüssigen Keime. Unterhalb OA: Überwiegen der kristallinen Keime. .... Kurve der Keimbildungshäufigkeit 1

Man muß daher noch (in der Figur punktiert) nach dem Muster von § 2 die Kurve desjenigen Druckes ermitteln, bei welchem überhaupt eine Bildung von Flüssigkeitskeimen in beobachtbarer Menge stattfindet. Der Schnittpunkt A beider Kurven kennzeichnet diejenige Temperatur  $T_A$ , bei welcher eine isotherme Steigerung des Druckes zu einer gleichzeitigen Abscheidung von flüssigen und kristallinen Keimen führen würde. Unterhalb  $T_A$  würden nur feste, oberhalb nur flüssige Keime zur Beobachtung gelangen.

Es kann natürlich auch der Fall eintreten, daß ein Schnittpunkt nicht vorhanden ist. Dann gilt die Stufenregel uneingeschränkt<sup>1)</sup>.

#### § 7. Das allgemeine Widerstandsabbild

Wie wir in den vorigen Paragraphen schon mehrmals ausführten, lassen sich die für den Elementarprozeß gültigen Gl. (17), bzw. (23) und (32) durch Erweiterung mit einem geeigneten Faktor so umformen, daß sie sich als die Kirchhoffschen Gleichungen eines geeignet gewählten Drahtnetzes interpretieren ließen. Es soll hier gezeigt werden, daß diese elektrotechnische Abbildung in völliger Allgemeinheit für den Kondensations- oder Auflösungsvorgang von jedem aus Atomen bestehenden Gebilde möglich ist. Wir nehmen wieder an, daß in einem Behälter neben der Dampfphase eines Stoffes irgendwelche Bruchstücke einer anderen Phase vorhanden seien. Wir nennen diese Bruchstücke im folgenden wieder Kristalle, doch bedeutet das keine Beschränkung der Allgemeinheit. Durch dauernde Zu- oder Abfuhr von Dampf und durch Entfernen oder Hinzufügen von Kristallen einer willkürlich

1) Ein solcher Fall scheint in dem von Stranski und Totomanow theoretisch behandelten Fall vorzuliegen [Ztschr. f. phys. Chem. (A) 163 S. 399. 1933].

vorgegebenen Größe soll dafür gesorgt werden, daß die Verteilung der Kristalle verschiedener Größe und Gestalt stationär erhalten bleibt.

Wir betrachten nun irgendeine ganz spezielle Sorte I von Kristallen, etwa die von der in Fig. 8a dargestellten Form. Um einen solchen Kristall eindeutig zu beschreiben, sind im allgemeinen eine größere Anzahl von Parametern vorteilhaft, von denen ein einziger etwa die Zahl  $\nu$  der Atome in diesem Kristall sei. Durch Anlagerung eines Atoms an einer ganz bestimmten Stelle dieses Kristalls entstehe daraus ein Kristall der Sorte II mit  $\nu + 1$  Atomen. Es sei  $J$  der sekundliche Überschuß der Wachstumsprozesse, die von I nach II führen, über die Verdampfungsprozesse, die von

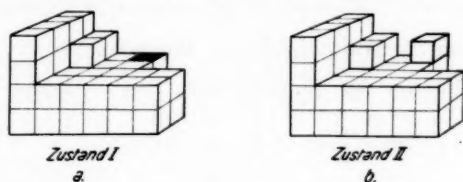


Fig. 8. Der allgemeinste Elementarprozeß des Kristallwachstums. Anlagerung eines Atoms an der hervorgehobenen Stelle von Zustand I führt zu Zustand II. Verdampfen des hervorgehobenen Atoms am Kristall II führt zu Kristall I.

II nach I führen. Sind  $n_I$  und  $n_{II}$  die Anzahlen der Kristalle der Sorte I und II im stationären Zustand, so gilt für diesen speziellen Übergangsprozeß die Gleichung

$$(40) \quad J = n_I a - n_{II} q_{\nu+1}.$$

Darin sind  $a$  und  $q_{\nu+1}$  die schon oft benutzten Anlagerungs- und Verdampfungswahrscheinlichkeiten des Atoms an der betrachteten Stelle. Mit der Abkürzung  $\beta_{\nu+1} = \frac{a}{q_{\nu+1}}$  erhalten wir wieder:

$$(41) \quad n_{II} = n_I \beta_{\nu+1} - \frac{J}{a} \cdot \beta_{\nu+1}.$$

Wir führen wieder ein:  $q_{\nu+1} = F_{(T)} e^{-\frac{\varphi_{\nu+1}}{kT}}$  und  $a = F_{(T)} e^{-\frac{\varphi}{kT}}$ , also  $\beta_{\nu+1} = e^{\frac{\varphi_{\nu+1} - \varphi}{kT}}$ .

Die Ablösearbeit  $\varphi_{\nu+1}$  wird dabei im allgemeinen nicht nur von  $\nu$ , sondern von allen Zustandsparametern der Zustände I und II abhängen.

Nun denken wir uns den Kristall II sukzessive aus Einzelatomen aufgebaut. Jedem der  $\nu + 1$  Einzelprozesse ist dabei ein bestimmtes  $\beta_i$  zugeordnet. Die einzelnen  $\beta_i$  werden dabei noch davon abhängen, in welcher Reihenfolge die Atome des Kristalls aneinandergesetzt werden. Das Produkt  $P_{\nu+1}^{(II)}$  aller  $\beta_i$

$$P_{\nu+1}^{(II)} = \prod_{i=1}^{\nu+1} \beta_i = e^{\frac{\sum_{i=1}^{\nu+1} \varphi_i - (\nu+1)\psi}{kT}} \quad (1)$$

ist dagegen nur von der Konfiguration von Kristall II abhängig; denn die gesamte Aufbauarbeit  $\sum_{i=1}^{\nu+1} \varphi_i$  kann nicht mehr von dem Wege, auf dem der Aufbau erfolgte, abhängen.

Durch Division der Gl. (41) durch  $P_{\nu+1}^{(II)}$  erhält man:

$$(42) \quad \Phi_I - \Phi_{II} = J R_I.$$

Darin ist zur Abkürzung gesetzt

$$(42a) \quad \Phi_I = \frac{n_I}{P_{\nu}^{(I)}}; \quad \Phi_{II} = \frac{n_{II}}{P_{\nu+1}^{(II)}}$$

und

$$(42b) \quad R_I = \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{P_{\nu}^{(I)}}.$$

Jede mögliche Kristallform können wir nun charakterisieren durch einen Punkt im Raum der Parameter, die diese Form festlegen. Jedem möglichen Übergang  $I \rightarrow II$  ordnen wir nun eine Drahtverbindung zwischen den Zustandspunkten I und II zu, der wir den durch Gl. (41b) gegebenen Widerstand erteilen. Dann kann man die Gl. (42) als die Kirchhoffschen Gleichungen dieses Drahtgeflechtes auffassen und  $\Phi$  als das zugehörige Potential der Knoten in diesem Netz. Diese Deutung ist möglich, weil  $\Phi$  nur von dem Zustand abhängt, nicht von der Art, wie ich einen Kristall dieses Typs aufbaue.

Es ist natürlich nicht nötig, dieses Drahtgeflecht vieldimensional zu gestalten. Da die Anzahl der möglichen Formen endlich ist,

1) Der Faktor  $\beta_i$ , der an sich keinem Aufbauprozeß entspricht, ist gleich 1 zu setzen, also  $\varphi_i = \psi$ .

kann man im Prinzip mit einem Parameter auskommen, der die möglichen Gestalten abzählt. Für die Darstellung ist aber die Benutzung von zwei oder drei Parametern wie in §§ 4 und 5 bequemer, so daß das Netz eben oder räumlich wird.

Dies Drahtgeflecht ist nun selbst in einfachen Fällen schon recht kompliziert. Bei den in §§ 4 und 5 behandelten Netzen sind immer schon sehr viele Drähte wegen ihres hohen Widerstandes vernachlässigt und ganze Drahtgebilde zu einem Widerstand zusammengefaßt worden. Für die tatsächliche Berechnung hilft dieses allgemeine Abbild daher wenig. Hier soll nur noch gezeigt werden, wie die Verteilung der Widerstände rein qualitativ aussieht.

Der Widerstand eines Drahtes hängt nur von seinem Anfangspunkt ab und hat die Form:

$$(43) \quad R = \frac{1}{a} e^{\frac{\nu \psi - \sum_{i=1}^{\nu} \varphi_i}{kT}}.$$

Darin ist die Größe  $\nu \psi - \sum_{i=1}^{\nu} \varphi_i$  im Exponenten die aufzuwendende Arbeit, um das dem Anfangspunkt des Drahtes entsprechende Gebilde auf reversiblen Wege aus dem Dampfe zu erzeugen. Von allen Drahtverbindungen, die von Kristallen mit  $\nu$  Atomen zu solchen mit  $\nu + 1$  Atomen führen, haben also diejenigen Drähte die kleinsten Widerstände, die von den Kristallen mit der kleinsten Aufbauarbeit ausgehen. Ob dieses Minimum in allgemeineren Fällen immer so scharf ist wie bei dem oben behandelten Modell, bedarf jeweils besonderer Untersuchung. Beim Fortschreiten längs des Weges kleinsten Widerstandes von kleineren zu größeren Kristallen muß die Aufbauarbeit einmal einen größten Wert erreichen, denn während sie bei ganz kleinen Gebilden sicher mit  $\nu$  anwächst, muß sie bei ganz großen  $\nu$  proportional mit  $\nu$  negativ beliebig groß werden, sofern der Dampf überhaupt übersättigt ist gegenüber den sehr großen Kristallen. Den Kristall, bei dem der Widerstand sein (absolutes) Maximum erreicht hinsichtlich des Fortschreitens mit  $\nu$  und ein Minimum im Vergleich zu anderen Drähten mit gleichem  $\nu$ , nannten wir mit Volmer Keim. Der Widerstand an dieser Stelle hat den Wert

$$(43a) \quad R_{\text{Keim}} = \frac{1}{a} e^{\frac{A_K}{kT}},$$

worin  $A_K$  die Keimbildungsarbeit ist. Wie man sieht, ist der sattelförmige Charakter der Widerstandsverteilung in der Nähe des Keims vom Modell völlig unabhängig. Die speziellen Modellvorstellungen liefern nur Angaben darüber, wieviel Drähte vom gleichen Widerstand im Sattelpunkt nebeneinander liegen, wie scharf der Sattel ausgeprägt ist und wie stark sich etwaige Nebenmaxima in dem sonst noch sehr zackigen Verlauf des Widerstandes bemerkbar machen. Die Größenordnung des Gesamtwiderstandes zwischen zwei Punkten mit sehr kleinem und sehr großem  $\nu$  wird dagegen schon durch  $R_{\text{Keim}}$  allein bestimmt.

Berlin-Charlottenburg, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 2. November 1935)

#### Druckfehlerberichtigung

zu der Arbeit von Jarl Kuusinen: „Definitionen der Diffusionskonstanten“<sup>1)</sup>.

Die letzte Gleichung der Arbeit (S. 456) soll wie folgt gelesen werden

$$\frac{\bar{c}_1}{\gamma_1} = \bar{w} + \frac{\begin{vmatrix} \gamma_2 v_2 & \gamma_3 v_3 \\ -a_{32} & a_{31} + a_{33} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_{21} + a_{23} & -a_{23} \\ -a_{32} & a_{31} + a_{33} \end{vmatrix}} \cdot v_2 \cdot \nabla \gamma_3 + \frac{\begin{vmatrix} a_{21} + a_{23} & -a_{23} \\ \gamma_2 v_2 & \gamma_3 v_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_{21} + a_{23} & -a_{23} \\ -a_{32} & a_{31} + a_{33} \end{vmatrix}} \cdot v_3 \cdot \nabla \gamma_3.$$

In der zweiten Gleichung S. 448 Zeile 3 von oben lies:  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$  statt  $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ .

In den späteren Gleichungen S. 453 Zeile 14 von oben lies:

$$-\frac{\partial c_2}{\partial x} \quad \text{statt} \quad -\frac{\partial c_1}{\partial x}.$$

1) Jarl Kuusinen, Ann. d. Phys. [5] **24**, S. 447. 1935.

(Eingegangen 3. Dezember 1935)



# Namenregister zum Jahrgang 1935

5. Folge, Band 22—24

## A

Ageew, N. W. u. Shoyket, D. N., Untersuchungen über molekulare feste Lösungen im System Kupfer-Gold **23**, 90.

Arends, E., Der Ausbeutekoeffizient  $\alpha$  der charakteristischen  $K$ -Strahlung und das Verhältnis von Luftionisation zu Energie der Röntgenstrahlen **22**, 281. — Vgl. Küstner, H. **22**, 443.

## B

Baumann, H., Zur Verwendung von Operatoren in der Kontinuumsdynamik **24**, 49.

Baumgardt, L., Über die Beweiskraft des Jenaer Michelson-Versuches II. **23**, 105.

Bechert, K. u. Meixner, J., Über die Struktur der Wasserstofflinien **22**, 525.

Becken, O. u. Seeliger, R., Über den Mechanismus der Bogenentladung **24**, 609.

Becker, R. u. Döring, W., Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen **24**, 719.

Becker, A. vgl. Sprick, G. **22**, 195.

Behne, R. u. Löhner, H., Zur Gasabgabe beruhter Metallflächen im Vakuum **22**, 92.

Bittel, H., Über den Brechungsindex von Gasgemischen **23**, 61.

Boehme, W. vgl. Tammann, G. **22**, 77. **22**, 500.

Borelius, G., Zur Theorie der Umwandlungen von metallischen Mischphasen. III. Zustandsdiagramme teilweise geordneter Mischphasen **24**, 489.

Brück, L. vgl. Lassen, H. **22**, 65. **23**, 18.

Bruggeman, D. A. G., Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen **24**, 636 u. 665.

Buchholz, H., Die Wirbelströme in einer Kreislochplatte im Felde eines koaxialen Einzeleleiters **24**, 231.

Buchwald, E. u. König, H., Über Wasserglocken **23**, 557.

Burkhardt, E., Die Erzeugung hoher Spannungen mit Hilfe eines monopolar beladenen Luftstromes **23**, 339.

## C

Christoph, W., Über die absolute Ausbeute der Na-D-Linien bei Anregung durch Elektronenstoß **23**, 51. — Untersuchungen an Zählrohren mit alkalischen Kathoden **23**, 747.

## D

Damköhler, G., Zur Theorie des festen Körpers bei hohen Temperaturen mit besonderer Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von  $C_v$  **24**, 1.

Dember, A., Eine Bestimmung des Brechungsindex wäßriger Elektrolytlösungen mit freien elektrischen Wellen **23**, 507.

Döring, W. vgl. Becker, R. **24**, 719.

## E

Erdélyi, A., Über Schwingungskreise mit langsam pulsierender Dämpfung. (Zur Theorie des Pendelrückkopplungsempfängers) **23**, 21. Berichtigung **23**, 380.

## F

Fahlenbrach, H., Bemerkungen zum Ionendiamagnetismus im festen Zustand und in der Lösung **24**, 485.

Fischer, H. vgl. Weizel, W. **24**, 209.

Flordal, M. u. Frivold, O. E., Über die diamagnetischen Eigenschaften anorganischer Verbindungen in wäßriger Lösung und im festen Zustande **23**, 425.

Flügge, S. vgl. Madelung, E. **22**, 209.

Freund, L., Die totale Trägerbildung langsamer Kathodenstrahlen in Luft **22**, 748.

Fritsch, O., Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. X. Elektrische Messungen an Zinkoxyd **22**, 375.

Frivold, O. E. u. Sogn, H., Die Molekularsuszeptibilitäten einiger diamagnetischer Verbindungen in

verschiedenen Lösungsmitteln **23**, 413.

Frivold, O. E. vgl. Flordal, M. **23**, 425.

Fröschel, E. vgl. Trautz, M. **22**, 223.

Fürth, R. u. Zimmermann, O., Über die Beeinflussung der Brownschen Bewegung durch Licht **24**, 183.

## G

Gaertner, O., Relative Ionisierung der schweren Edelgase sowie von N, O, Luft,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  und Propan, gemessen mit der  $K_\alpha$ -Linie von Kupfer **23**, 255.

Gailer, K., Über die Anregungsfunktion von Quecksilber beim Atomstoß **24**, 421.

Gans, R., Die Spineinstellung in ferromagnetischen Kristallen unter dem Einfluß mechanischer Spannungen **24**, 680.

Gans, R. u. Wittke, H., Einige Bemerkungen über den Ferromagnetismus bei kleinen Feldänderungen. Stellungnahme zu den Ausführungen des Herrn H. Jordan **23**, 459.

Gawehn, H. u. Valle, G., Zur Dynamik nichtstationärer Gasentladungen. II. (Hysteresiserscheinungen bei dynamischen Charakteristiken der Glimmentladung) **23**, 381.

Gerbes, W., Über die Ionisierungswirkung von Kathodenstrahlen in Luft **23**, 648.

Gerlach, W. u. Rüchardt, E., Über die Kohärenzlänge des von Kanalstrahlen emittierten Lichtes **24**, 124.

Gieleßen, J., Linienhafte Absorptionsspektren einiger Salze von Übergangs-

- elementen, insbesondere von Co und Mn **22**, 537.
- Graul, F., Messung der Leitfähigkeit des Blutes im Wellenlängenbereich von 6—25 m **24**, 326.
- Gross, H. u. Hausser, I., Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit von leitenden Stoffen (Zwei-Phasen-Brücke) bei Hochfrequenz **24**, 127.
- Grüneisen, E. u. Hoyer, H., Geschwindigkeit elastischer Wellen im Quecksilberkristall und die daraus berechnete charakteristische Temperatur **22**, 663.
- Günther, I., Untersuchungen zur Diffusion von Kathodenstrahlen mittels der Nebelkammer **24**, 377.
- Guntsch, A., Über die Berechnung der Bandenkonstanten für die zweite positive Stickstoffgruppe **22**, 657.
- Gustafsson, G., Ein verbessertes Ultramikrometer nach Dowling **22**, 507.

## H

- Haase, Th., Über die Absorption von Dezimeterwellen in ionisierten Gasen und die Frage des Nachweises der Absorption langer Wellen durch angeregte Wasserstoffatome **23**, 657.
- Hausser, I. vgl. Gross, H., **24**, 127.
- Heiber, E., Messungen der thermoelektrischen Kraft der Alkalimetalle im festen und flüssigen Zustand gegen Platin **23**, 111.
- Hein, W. vgl. Senftleben, H. **22**, 1.
- Herzfeld, K. F., Untersuchungen über die kinetische Theorie der Gase. I. Schallabsorption **23**, 465. —

- II. Die allgemeinen Gleichungen der Bewegung und der Wärmeleitfähigkeit und ihre Anwendung auf Gleitung und Temperatursprung **23**, 476.
- v. Hirsch, R., Temperatur und Entropie der Lichtquanten **22**, 609.
- Hoyer, H. vgl. Grüneisen, E. **22**, 663.
- Hüter, W., Der Wieneffekt bei Elektrolyten, untersucht mit dem Kathodenoszillographen **24**, 253.

## J

- Jahn, H. A., Rotation und Schwingung des Methanmoleküls **23**, 529.

## K

- Kaischew, R., vgl. Stranski, J. N. **23**, 330.
- Kapp, G., Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. XI. Lichtelektrische Leitung in mineralischem Bleichromat **22**, 257.
- Keibs, L., vgl. Waetzmann, E. **22**, 247.
- Kemmer, N., Über die elektromagnetische Masse des Dirac-Elektrons **22**, 674.
- Kießling, G., Über das magnetische Verhalten ferromagnetischer Stoffe bei Ausschaltvorgängen **22**, 402.
- Kirchner, F. u. Lassen, H., Über eine neue Interferenzerscheinung beim Durchgang schneller Elektroden durch Kristalle **24**, 113.
- König, H., vgl. Buchwald, E. **23**, 557.
- Krasny-Ergen, W., Das durch Joulesche Wärme entstehende Temperaturfeld einer Kugel im homogenen elektrischen Feld **23**, 277.

- Zur Frage der „Punktwärme“ im elektrischen Wechselfeld **23**, 304.
- Kossel, W., Zur vorangehenden Bemerkung Herrn Volmers **23**, 47.
- Kossel, W. u. Voges, H., Röntgeninterferenzen an der Einkristallantikathode **23**, 677.
- v. Krbek, F., Zwei Bemerkungen zur Hydromechanik **24**, 440.
- Krüger, F. u. Stabenow, G., Bestimmung der Elektronenverdampfungswärme und ihres Temperaturkoeffizienten von Molybdän-, Wolfram- und Tantalglühdrähten nach der Abkühlungsmethode **22**, 713.
- Kunzl, V. u. Slavik, J. B., Anwendung eines neuen Ventiles bei Strömungen der Gase durch einen Spalt **24**, 409.
- Kuusinen, J., Bemerkung zu der Arbeit von M. Trautz und W. Müller „Definition und Korrekturen der Diffusionskonstante der Gase“ **24**, 445.— Definitionen der Diffusionskonstanten **24**, 447. — Druckfehlerberichtigung **24**, 752.
- Küstner, H. u. Arends, E., Ausbeutekoeffizienten, Intensitätsverhältnisse und Absorptionswahrscheinlichkeiten in der *L*-Serie der Schwer-elemente **22**, 443.
- L**
- Lang, M., Die Wärmeleitungsgesetze in bewegten Medien. Aufstellung einer molekularkinetischen Wärmeleitungstheorie mit einer Untersuchung über die Grenzen der Fourierschen Entwicklungen **24**, 393.
- Langenwalter, H. W., Über Rückdiffusion und Sekundärstrahlerregung langsamer Kathodenstrahlen an dünnen Metallschichten **24**, 273.
- Lassen, H., vgl. Kirchner, F. **24**, 113.
- Lassen, H. u. Brück, L., Herstellung von dünnen Silbereinkristallen und ihre Untersuchung mit Elektronenstrahlen **22**, 65. — Erwiderung zu der vorstehenden Bemerkung von Herrn L. Royer zu unserer Arbeit „Herstellung von dünnen Silbereinkristallen und ihre Untersuchung mit Elektronenstrahlen“ **23**, 18.
- v. Laue, M., Der Einfluß eines Magnetfeldes auf Wärmeleitung und Reibung in paramagnetischen Gasen **23**, 1. — Die Fluoreszenzröntgenstrahlung von Einkristallen. Mit einem Anhang über Elektronenbeugung **23**, 705.
- Le Blanc, M. u. Wehner, G., Über die Gold-Kupfer-Legierungen **23**, 570.
- Lenz, E., Die elektrische Ablenkung von Ultrastrahlungsteilchen **23**, 207.
- Lindman, K. F., Über eine von einem Resonatorenssystem erzeugte selektive Dispersion und Absorption Hertzscher Wellen **22**, 591.
- Löhner, H., Kritische Potentiale in He, Ne und Ar mit der Lenardschen Gegenspannungsmethode **22**, 81. — Über quantenhafte Geschwindigkeitsverluste langsamer Elektronen und Wirkungsquerschnitte in Molekulargasen **24**, 349.
- Löhner, H. vgl. Behne, R., Zur Gasabgabe beruhter Metallflächen im Vakuum **22**, 92.
- M**
- Madelung, E. u. Flügge, S., Über Viskosoelastizität **22**, 209.
- Maue, A. W. vgl. Sommerfeld, A. **22**, 629. **23**, 589.

Meixner, J. vgl. Bechert, K. 22, 525.

Meixner, J., Über einige Folgerungen aus dem Born-Schrödingerschen Elektronenradius 23, 371.

Mehta, S. vgl. Mitra, S. M. 22, 311.

Michels, F., Neue Versuche über den Spannungsdissoziationseffekt 22, 735.

Mitra, S. M. u. Mehta, S., Aufspaltung von Spektrallinien bei Streuung in Flüssigkeiten 22, 311.

Molière, G., Dynamische Theorie der Kristalloptik 24, 591.

Müller, W., Reibungsdispersion polarer Lösungen bei kurzen elektrischen Wellen 24, 99.

Müller, W. vgl. Trautz, M. 22, 313, 329, 333, 353.

# N

Nacken, M., Messungen der Massenveränderlichkeit des Elektrons an schnellen Kathodenstrahlen 23, 313.

Niessen, K. F., Über den von einer ebenen Erde absorbierten Teil der Strahlung eines vertikalen Dipolenders 22, 162. — Erweiterung einer früheren Formel für die Erdbabsorption in der drahtlosen Telegraphie 24, 31.

# O

Orbán, G. vgl. Seemann, H. 23, 137.

Ott, H., Der Einfluß der Temperatur auf die Röntgenstreuung fester Körper nach der Quantenmechanik 23, 169.

# P

Pabst von Ohain, H. J., Ein Interferenzlichtrelais für weißes Licht 23, 431. — Nachtrag zu der Arbeit: Ein Interferenzlichtrelais für weißes Licht 24, 208.

Petržilka, V., Längsschwingungen von kreisförmigen Quarzplatten 23, 156.

Pfister, W., Untersuchungen über die nichtquasistationäre Stromverteilung in linearen Leitersystemen 22, 31.

Plesse, H., Untersuchungen am elektrischen Lichtbogen 22, 473.

Pospišil, V., Untersuchung der Kraftwirkung des Lichtes auf Brownsche Teilchen mit der Fürthschen Meßmethode 23, 259.

Posener, L., Ein Beitrag zur Theorie der freien elastischen Schwingungen von Zylindern und Rohren 22, 101.

# R

Rasmussen, R. E. H., Radiometerkraft und Apparatdimensionen 22, 643.

Reddemann, H., Wiedemann-Franzsche Zahl von  $\beta$ -Mangan bei  $-190^{\circ}\text{C}$  22, 28.

Redepenning, W. vgl. Steubing, W. 24, 161.

Reichle, A. vgl. Trautz, M. 22, 513.

Riehl, N., Über die Stabilität des Lenardschen Leuchtzentrums bei Zinksulfid 24, 536.

Riezler, W., Streuung von Poloniumalphateilchen an Sauerstoff und Neon 23, 198. — Erregung der K-Strahlung von Stickstoff, Sauerstoff und Neon durch Alphateilchen 24, 714.

Rosenhall, G., Röntgenographische und elektrische Untersuchung der PdAgH-Legierungen 24, 297.

Rostagni, A. Über Wirkungsquerschnitt und Umladungsquerschnitt des Heliums gegenüber Helium<sup>+</sup> 24, 543.

Royer, L., Eine Bemerkung zu der Arbeit von H. Lassen und L. Brück „Herstellung von dünnen Silbereinkristallen und ihre Untersuchung mit Elektronenstrahlen“ 23, 16.

Rüchardt, E. vgl. Gerlach, W. 24, 124.

Rupp, E., Mitteilung 23, 760.

## S

Seeliger, R. vgl. Becken, O. 24, 609.

Seemann, H. u. Orbán, G., Über den Entladungsmechanismus in ganzmetallischen Gasentladungsröhren, insbesondere Kanalstrahlröhren 23, 137.

Senftleben, H. u. Hein, W., Untersuchungen über den Reaktionsverlauf bei der Vereinigung von Wasserstoffatomen zu Molekülen 22, 1.

Shoyket, D. N. vgl. Ageew, N. W. 23, 90.

Slavik, J. B. vgl. Kunzl, V. 24, 409.

Sogn, H. vgl. Frivold, O. E. 23, 413.

Sommerfeld, A. u. Maue, A. W., Verfahren zur näherungsweisen Anpassung einer Lösung der Schrödingergleichung an die Diracgleichung 22, 629. — Über den Bremsverlust von Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Atomkerne 23, 589.

Sprick, G. u. Becker, A., Der hydrodynamische Widerstand von Stäben 22, 195.

Svensson, B., Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des Nickels am Curiepunkt 22, 97.

## Sch

Schaitberger, G., Ein Beitrag zur  $\lambda$ -Bestimmung 24, 84.

Schenk, D., Über die Emissionsverteilung auf einer kristallinen Glühkathode 23, 240.

Schniedermann, J., Über den glühel elektrischen Effekt wasserstoffbeladener Pd-Ag-Legierungen 22, 425.

Schönfeld, H., Unstetigkeiten bei der Umelektrisierung 22, 53.

Schünemann, R., Über erzwungene Schwingungen einer kreisförmigen Platte mit freiem Rand 24, 507.

Schwarz, H., Untersuchung über die Absorptionsverhältnisse innerhalb der L-Schale 23, 571.

## St

Stabenow, H. vgl. Krüger, F. 22, 713.

Steubing, W. u. Redepenning, W., Der elektrische und magnetische Effekt auf die Heliumlinien bei senkrecht gekreuzten Feldern 24, 161.

Stranski, J. N. u. Kaischew, R., Gleichgewichtsform und Wachstumsform der Kristalle 23, 330.

## T

Tammann, G., Zur Struktur dünner Metallschichten, erzeugt durch Kathodenzerstäubung oder Verdampfung 22, 73.



Tammann, G. u. Boehme, W., Die Zahl der Wassertropfen bei der Kondensation auf verschiedenen festen Stoffen 22, 77. — Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf das Wärmeleitvermögen 22, 500.

Titeica, S., Über die Widerstandsänderung von Metallen im Magnetfeld 22, 129.

Trautz, M. u. Fröschel, E., Die Änderung der inneren Reibung von paramagnetischen Gasen im Magnetfeld 22, 223.

Trautz, M. u. Zimmermann, H., Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion von Gasmischungen. XXX. Die innere Reibung bei tiefen Temperaturen von Wasserstoff, Helium und Neon und binären Gemischen davon bis 90,0° abs. herab 22, 189.

Trautz, M. u. Müller, W., Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen. XXXI. Definition und Korrekturen der Diffusionskonstanten der Gase 22, 313. — XXXII. Über das Verdampfungsverfahren zur Messung der Diffusionskonstanten 22, 329. — XXXIII. Die Korrektur der bisher mit der Verdampfungsmethode gemessenen Diffusionskonstanten 22, 333. — XXXIV. Neue Messungen von Diffusionskonstanten und abschließende Zusammenfassung über Gas-Diffusionskonstanten 22, 353.

Trautz, M. u. Reichle, A., Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung von  $C_v$  an Gasen. VI. Die spezifische Wärme von Argon und Luft 22, 513.

Trinks, W., Zur Vielfachstreuung an kleinen Kugeln 22, 561.

V

Valle, G. vgl. Gawehn, H. 23, 381.

Veiel, U., Die magnetische Suszeptibilität von Alkali- und Erdalkalihalogeniden 24, 697.

Voeckler, K. Versuche über Schwingungen von Luft und Kohlensäure in geschlossenen Kugelresonatoren 24, 361.

Voges, H. vgl. Kossel, W. 23, 677.

Volkman, H., Messungen des Depolarisationsgrades bei der molekularen Lichtzerstreuung 24, 457.

Volmer, M., Bemerkung zu dem Gesetz von J. Thomson u. W. Gibbs: Über den Dampfdruck von kleinen Partikeln 23, 44. — Zur vorstehenden Antwort von Herrn Kossel 23, 49.

W

Waetzmann, E. u. Keibs, L., Untersuchungen über akustische Schwellenwerte. IV. Zur Schalldämpfung in Rohren 22, 247.

Walter, B., Über die von B. F. J. Schonland u. H. Collens entdeckten neuartigen Vorgänge in der Blitzbahn 22, 421.

Wannier, G., Die Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions in wäßriger Lösung. I. 24, 545 und II. 24, 569.

Wehner, G. vgl. Le Blanc, M. 23, 570.

Weiler, J., Die Intensitätsverteilung in den Rayleighlinien komprimierter Gase. I. Experimenteller Teil. CO<sub>2</sub>. 23, 493.

Weizel, W. u. Fischer, H., Das negative Glimmlicht. Untersuchungen bei behinderter Entladung in Wasserstoff 24, 209.

Wittke, H., Ein Beitrag zur magnetischen Nachwirkung 23, 442. — Vgl. Gans, R. 23, 459.

Wolf, F., Der Wirkungsquerschnitt von Helium gegenüber Helium<sup>+</sup> 23, 285. — Zum umladenden und

ionisierenden Querschnitt des Heliums gegenüber Helium<sup>+</sup> 23, 627.

## Z

Zauscher, H., Dielektrisches Verhalten von elektrolytisch erzeugten Aluminiumoxydschichten 23, 597.

Zimmermann, H. vgl. Trautz, M. 22, 189.

Zimmermann, O., vgl. Fürth, R. 24, 183.

